

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 013**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2010 E 10767090 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2423236**

54 Título: **Método para producción de un polímero de olefina**

30 Prioridad:

21.04.2009 JP 2009102968

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2013

73 Titular/es:

MITSUI CHEMICALS, INC. (50.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-7117, JP y
PRIME POLYMER CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

TOHI, YASUSHI;
YOSHITSUGU, KEN;
AKIYAMA, NAOYA;
FUJITA, TOSHIO y
CHINAKA, MASATOSHI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 428 013 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

Método para la producción de un polímero de olefina

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a métodos para la producción de polímeros de olefina. En particular, la presente invención se refiere a un método para la producción de un polímero de olefina, con el que se puede producir un polímero de olefina que tiene buenas propiedades de partícula con una elevada actividad y se puede reducir la contaminación dentro de los recipientes de polimerización tal como en las paredes del recipiente y los impulsores.

Antecedentes en la técnica

Los polímeros de olefina tales como polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno/ α -olefina, y copolímeros de propileno/ α -olefina se producen mediante (co)polimerización de olefinas en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas tal como un catalizador sólido basado en metaloceno compuesto por un catalizador sólido que contiene un compuesto de metaloceno de un metal del grupo 4 tal como circonio y un componente de organoaluminio, por ejemplo.

Sin embargo, en algunos casos, la polimerización en suspensión de olefinas en presencia de tales catalizadores sólidos basados en metaloceno produce masas de polímero y causa el laminado de los polímeros en el recipiente de polimerización y causa que los polímeros se adhieran al impulsor o a la pared del recipiente, fracasando de ese modo en la consecución de una operación estable a largo plazo. La polimerización en fase gaseosa de olefinas en presencia de tal catalizador sólido basado en metaloceno en un reactor de lecho fluido produce en algunos casos masas de polímero y causa el laminado de los polímeros en el lecho fluido y disminuye la fluidez de las partículas de polímero, causando de ese modo un estado de polimerización no homogéneo en el lecho fluido y fracasando en la consecución de una operación estable continua a largo plazo.

Los sistemas químicos tales como las plantas de refinería de destilación de petróleo y las plantas de fabricación de poliolefinas experimentan problemas de disminución de la capacidad de intercambio de calor y de obstrucción de tuberías causadas por incrustaciones. Esto puede conducir a la inestabilidad de la operación de fabricación y, en los peores casos, al cierre de la planta. Evitar tal situación es por lo tanto altamente deseable.

Para abordar estos problemas, por ejemplo, la Bibliografía de Patente 1 (en lo sucesivo el presente documento "Bibliografía de Patente" se denomina BP, tal como BP 1) divulga un método en el que se añade una amida alifática superior a un polvo que fluye en un campo ambiente para la producción de poliolefinas. Sin embargo, de acuerdo con este método, la actividad del catalizador de polimerización que se usa en la producción de poliolefinas disminuye y aumenta el coste del catalizador. La BP 2 divulga un proceso de polimerización que usa un catalizador constituido por un catalizador sólido preparado por prepolimerización de olefinas y un tensioactivo soportado sobre el catalizador sólido. De acuerdo con la BP 3, la polimerización se lleva a cabo por alimentación de un tensioactivo durante la polimerización en presencia de un catalizador sólido preparado por prepolimerización de olefinas. Sin embargo, aunque estas técnicas ofrecen algunos efectos de prevención de la adhesión de polímeros al impulsor y a la pared del recipiente, la actividad de la polimerización disminuye considerablemente. Aún no se ha encontrado un método de polimerización eficaz que pueda conseguir una elevada actividad mientras reduce la contaminación de la pared del recipiente y del impulsor.

Lista de referencias

Bibliografía de Patente

BP 1: documento de Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa Nº 2000-313717

BP 2: documento de Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa Nº 2000-297114

BP 3: documento de Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa Nº 2000-327707

55 Sumario de la Invención

Problema técnico a resolver

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la producción de un polímero de olefina con el que se puede producir un polímero basado en olefina que tiene buenas propiedades de partícula con una elevada actividad, se puede evitar eficazmente la contaminación en el interior del recipiente de polimerización, tal como en una pared del recipiente o en un impulsor, y es posible una operación estable a largo plazo.

Solución al problema

El método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con la presente invención **se caracteriza por**

que en presencia de

- (A) un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas,
 (B) una amida alifática, y
 (C) un compuesto de organoaluminio,

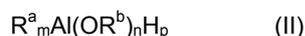
se (co)polimeriza al menos una olefina seleccionada entre el grupo que consiste en etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en un recipiente de polimerización, donde la amida alifática (B) y el compuesto de organoaluminio (C) se mezclan entre sí previamente y a continuación se añaden al recipiente de polimerización.

De acuerdo con el método para la producción de un polímero de olefina de la invención, la amida alifática (B) está representada preferentemente por la siguiente fórmula general (I):



En la fórmula general (I), m representa un número entero de 1 a 30.

De acuerdo con el método para la producción de un polímero de olefina de la invención, el compuesto de organoaluminio (C) está representado preferentemente por la siguiente fórmula general (II):



En la fórmula, R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes entre sí y cada uno representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono; m, n y p satisfacen las relaciones; $0 < m \leq 3$; $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, y $m + n + p = 3$.

De acuerdo con el método para la producción de un polímero de olefina de la invención, la relación de adición (relación molar), (C)/(B), del compuesto de organoaluminio (C) con respecto a la amida alifática (B) es preferentemente de 0,01 a 4,0, más preferentemente de 0,01 a 3,5, aún más preferentemente de 0,01 a 3,2, todavía más preferentemente de 0,01 a 3,0, aún más preferentemente de 0,2 a 2,8, y lo más preferentemente de 0,3 a 2,6.

De acuerdo con el método para la producción de un polímero de olefina de la invención, el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas

- (A) está compuesto preferentemente por
 (A-1) un compuesto de un metal de transición seleccionado entre los grupos 3 a 12 de la tabla periódica,
 (A-2) al menos un compuesto seleccionado entre

- (a) un compuesto organometálico,
 (b) un compuesto de organoaluminio, y
 (c) un compuesto que forma un par iónico por reacción con (A-1), y

(A-3) un portador de partículas.

De acuerdo con el método para la producción de un polímero de olefina de la presente invención, la (co)polimerización se lleva a cabo preferentemente en una suspensión, una solución, o una fase gaseosa.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención puede proporcionar un método para la producción de un polímero de olefina, con el que se puede producir un polímero de olefina que tiene unas buenas propiedades de partícula con una elevada actividad de polimerización, se puede evitar eficazmente la contaminación en el interior de un recipiente de polimerización tal como en una pared del recipiente o en un impulsor, se pueden evitar los puntos calientes durante la polimerización, se pueden evitar el laminado y la generación de masas de polímero, y se consigue una operación de polimerización de olefinas estable a largo plazo.

En otras palabras, de acuerdo con la presente invención, la (co)polimerización de olefinas se lleva a cabo en un recipiente de polimerización que contiene tanto la amida alifática (B) como el compuesto de organoaluminio (C) de modo que se evita la disminución de la actividad de polimerización de olefinas, se asegura eficazmente la fluidez en el interior del recipiente de polimerización sin disminuir la tasa de producción de polímero, y se evita que los polímeros se adhieran a la pared del recipiente o al impulsor. Por lo tanto, es posible una operación estable a largo plazo con una elevada actividad, y se puede producir un polímero de olefina que tiene unas buenas propiedades de partícula.

El método de producción del polímero de olefina de la presente invención es aplicable a una gran diversidad de procesos, tales como polimerización en suspensión, polimerización en solución, o polimerización en fase gaseosa.

Breve descripción de las figuras

5 [Fig. 1] La Figura 1 muestra el esquema del proceso del método de polimerización (1) para la evaluación del estado de la pared interna del recipiente de polimerización durante la (co)polimerización en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos.

10 [Fig. 2] La Figura 2 muestra el esquema del proceso del método de polimerización (2) para la evaluación de la actividad de la polimerización en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos.

[Fig. 3] La Figura 3 muestra el esquema del proceso de polimerización del Ejemplo 13 para la evaluación de la operabilidad de polimerización en fase gaseosa usando un reactor de lecho fluido para polimerización en fase gaseosa.

15 [Fig. 4] La Figura 4 incluye imágenes que muestran el grado de la adherencia de polímero a la pared interior de la autoclave en respectivas calificaciones de evaluación. La Figura 4-a es una imagen que muestra una calificación C (Mala), la Figura 4-b es una imagen que muestra una calificación B (Buena), y la Figura 4-c es una imagen que muestra una calificación A (Excelente).

Descripción de las realizaciones

20 La presente invención se describirá ahora con detalles específicos.

En la presente invención, el término "(co)polimerización" se usa para incluir tanto polimerización como copolimerización en su significado. En la presente invención, el término "polímero" se puede usar para representar no solamente un homopolímero sino también un copolímero.

25 En el método de producción de polímeros de olefina de la presente invención, la (co)polimerización de olefinas se lleva a cabo en presencia de (A) un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, (B) una amida alifática, y (C) un compuesto de organoaluminio. En primer lugar se describen individualmente estos componentes.

(A) Componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas

35 Ejemplos del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A) incluyen componentes de catalizador sólido que contienen compuestos de metales de transición seleccionados entre los elementos del grupo 3 al grupo 12 de la tabla periódica. Ejemplos específicos de los mismos incluyen un componente de catalizador basado en un complejo de metal de transición de tipo soportado sobre un portador en el que un compuesto de un metal de transición del grupo 4 a 6 de la tabla periódica se soporta sobre un portador con forma de partícula, un componente de catalizador basado en titanio compuesto por un componente de catalizador de titanio sólido y un compuesto de organoaluminio, y un componente denominado catalizador de Phillips que contiene un compuesto de cromo que se puede oxidar a trióxido de cromo, soportándose el compuesto de cromo sobre un óxido inorgánico sólido tal como sílice.

45 Entre estos, es preferente un componente de catalizador basado en metaloceno de tipo soportado sobre un portador que pertenece a un componente de catalizador basado en un complejo de metal de transición de tipo soportado sobre un portador. En particular, es preferente un componente de catalizador de metaloceno de tipo soportado sobre un portador que contiene (A-1) un compuesto de metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo, (A-2) al menos un compuesto seleccionado entre (a) un compuesto organometálico, (b) un compuesto de organoaluminio, y (c) un compuesto que forma un par iónico por reacción con el compuesto de metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo, y (A-3) un portador de partículas. Es más preferente un componente de catalizador de metaloceno de tipo soportado sobre un portador que contiene (A-1) un compuesto de un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo, (A-2) un compuesto de organoaluminio, y (A-3) un portador de partículas.

55 • Componente de catalizador basado en un complejo de metal de transición de tipo soportado sobre un portador

A continuación, se describe un componente de catalizador basado en un complejo de metal de transición de tipo soportado sobre un portador favorable para su uso como componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A) de la presente invención.

60 El componente de catalizador basado en un complejo de metal de transición de tipo soportado sobre un portador que se usa como componente (A) de la presente invención está compuesto preferentemente de

65 (A-1) un compuesto de un metal de transición del grupo 4-6 de la tabla periódica,
(A-2) al menos un compuesto seleccionado entre

- (a) un compuesto organometálico,
- (b) un compuesto de organoaluminóxi, y
- (c) un compuesto que forma un par iónico por reacción con (A-1), y

5 (A-3) un portador de partículas.

A continuación se describen los componentes individuales (A-1) a (A-3).

10 [(A-1) Compuesto de un metal de transición del grupo 4-6 de la tabla periódica]

10

El compuesto de metal de transición que se usa en la presente invención no se limita de forma particular y puede ser cualquier compuesto conocido de un metal de transición del grupo 4-6 de la tabla periódica que tenga la capacidad de polimerizar olefinas. Ejemplos de los mismos incluyen un compuesto halogenado, alquilado, o alcoxilado de un metal de transición del grupo 4-6 de la tabla periódica y un compuesto de metaloceno reticulado o no reticulado de un metal de transición del grupo 4-6 de la tabla periódica.

15

Es más preferente un compuesto halogenado, alquilado, o alcoxilado de un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica o un compuesto de metaloceno reticulado o no reticulado de un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica. Ejemplos de compuesto de metal de transición (A) incluyen metales de transición halogenados, metales de transición alquilados, y metales de transición alcoxilados. Ejemplos específicos de los mismos incluyen tetracloruro de titanio, dicloruro de dimetiltitanio, tetrabenciltitanio, tetrabencilirconio, y tetrabutoxititanio.

20

Entre los compuestos de metal de transición listados como ejemplos en la descripción anterior, es particularmente preferente un compuesto de metaloceno reticulado o no reticulado desde el punto de vista de la actividad de polimerización, etc. El compuesto de metaloceno reticulado o no reticulado es un compuesto de un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo y ejemplos de los mismos incluyen los compuestos representados por la siguiente fórmula general (III):

25



30

En la fórmula general (III), M representa un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica, por ejemplo, circonio, titanio o hafnio.

L es un ligando (grupo) que se coordina con el metal de transición. Al menos un L es un ligando que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo y un L distinto del ligando que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo es un grupo hidrocarburo C_1-C_{12} , un grupo alcoxi, un grupo arilo, un átomo de halógeno, un grupo silililo, $-SO_3R$ (donde R es un grupo hidrocarburo C_1-C_8 que puede tener un sustituyente tal como un halógeno), o un átomo de hidrógeno.

35

En la fórmula, x representa la valencia del metal de transición, es decir, el número de ligandos L.

40

Ejemplos del ligando que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo incluyen un grupo ciclopentadienilo; grupos ciclopentadienilo sustituidos con alquilo tales como un grupo metilciclopentadienilo, un grupo dimetilciclopentadienilo, un grupo trimetilciclopentadienilo, un grupo tetrametilciclopentadienilo, un grupo pentametilciclopentadienilo, un grupo etilciclopentadienilo, un grupo metilciclopentadienilo, un grupo propilciclopentadienilo, un grupo metilpropilciclopentadienilo, un grupo butilciclopentadienilo, un grupo metilbutilciclopentadienilo, y un grupo hexilciclopentadienilo; un grupo indenilo; un grupo 4,5,6,7-tetrahidroindenilo; y un grupo fluorenilo. Estos grupos pueden estar sustituidos con un átomo de hidrógeno, un grupo silililo, etc.

45

Entre estos ligandos que se coordinan con el metal de transición, es preferente el grupo ciclopentadienilo sustituido con alquilo. Cuando un compuesto representado por la fórmula general (III) anterior contiene dos o más grupos que tienen un esqueleto de ciclopentadienilo, dos de los grupos que tienen un esqueleto de ciclopentadienilo pueden estar unidos entre sí a través de un grupo alquileo tal como etileno y propileno; un grupo alquilideno tal como isopropilideno y difenilmetileno; un grupo silileno; o un grupo silileno sustituido tal como un grupo dimetilsilileno, un grupo difenilsilileno, y un grupo metilfenilsilileno.

50

Ejemplos del ligando distinto del ligando que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo son los siguientes: grupos hidrocarburo C_1-C_{12} tales como grupos alquilo, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo, y un grupo pentilo; grupos cicloalquilo tales como un grupo ciclopentilo y un grupo ciclohexilo; grupos arilo tales como un grupo fenilo y un grupo toliilo; y grupos aralquilo tales como un grupo bencilo y un grupo neofilo.

55

Ejemplos del grupo alcoxi incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, y un grupo butoxi. Ejemplos del grupo arilo incluyen un grupo fenoxi.

60

Ejemplos del halógeno incluyen flúor, cloro, bromo, y yodo. Ejemplos del ligando representado por $-SO_3R$ incluyen un grupo p-toluenosulfonato, un grupo metanosulfonato, y un grupo trifluorometanosulfonato.

65

El compuesto representado por la fórmula general (III) anterior es más particularmente un compuesto representado por la siguiente fórmula general (III') cuando la valencia del metal de transición es 4, por ejemplo.



(En la fórmula general (III'), M representa circonio, titanio o hafnio; R¹ representa un grupo que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo; R², R³, y R⁴ pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un átomo de halógeno, un grupo trialquilsililo, -SO₃R, o un átomo de hidrógeno).

En la invención, (A-1) es preferentemente un compuesto de metal de transición representado por la fórmula general (III') en la que uno de R², R³, y R⁴ representa un grupo que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo, por ejemplo, un compuesto de un metal de transición en el que R¹ y R² representan cada uno un grupo que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo. Estos grupos que tienen esqueletos de ciclopentadienilo se pueden unir entre sí a través de un grupo alquileo, un grupo alquileo sustituido, un grupo alquilideno, un grupo silileno, un grupo silileno sustituido, o similares. R³ y R⁴ representan cada uno un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un átomo de halógeno, un grupo trialquilsililo, -SO₃R, o un átomo de hidrógeno.

Ejemplos específicos de los compuestos de metal de transición con un M que representa circonio son los siguientes: dicloruro de bis(indenil) circonio, dibromuro de bis(indenil) circonio, bis(p-toluenosulfonato) de bis(indenil) circonio, dicloruro de bis(4,5,6,7-tetrahidroindenil) circonio, dicloruro de bis(flourenil) circonio, dicloruro de etilenbis(indenil) circonio, dibromuro de etilenbis(indenil) circonio, etilenbis(indenil) dimetilcirconio, etilenbis(indenil) difenilcirconio, monocloruro de etilenbis(indenil) metilcirconio, bis(metanosulfonato) de etilenbis(indenil) circonio, bis(p-toluenosulfonato) de etilenbis(indenil) circonio, bis(trifluorometanosulfonato) de etilenbis(indenil) circonio, dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidroindenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienilfluorenil) circonio, dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienilmetilciclopentadienil) circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(ciclopentadienil) circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(metilciclopentadienil) circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(dimetilciclopentadienil) circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(trimetilciclopentadienil) circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(indenil) circonio, bis(trifluorometanosulfonato) de dimetilsililenbis(indenil) circonio, dicloruro de rac-dimetilsililenbis{1-(2-metil-4,5-acenaftociclopentadienil)} circonio, dicloruro de rac-dimetilsililenbis{1-(2-metil-4,5-benzoindenil)} circonio, dicloruro de rac-dimetilsililenbis{1-(2-metil-4-isopropil-7-metilindenil)} circonio, dicloruro de rac-dimetilsililenbis{1-(2-metil-4-fenilindenil)} circonio, dicloruro de rac-dimetilsililenbis{1-(2-metilindenil)} circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(4,5,6,7-tetrahidroindenil) circonio, dicloruro de dimetilsililen(ciclopentadienilfluorenil) circonio, dicloruro de difenilsililenbis(indenil) circonio, dicloruro de metilfenilsililenbis(indenil) circonio, dicloruro de bis(ciclopentadienil) circonio, dibromuro de bis(ciclopentadienil) circonio, monocloruro de bis(ciclopentadienil) metilcirconio, monocloruro de bis(ciclopentadienil) etilcirconio, monocloruro de bis(ciclopentadienil) ciclohexilcirconio, monocloruro de bis(ciclopentadienil) fenilcirconio, monocloruro de bis(ciclopentadienil) bencilcirconio, monohidruro de monocloruro de bis(ciclopentadienil) circonio, monohidruro de bis(ciclopentadienil) metilcirconio, bis(ciclopentadienil) dimetilcirconio, bis(ciclopentadienil) difenilcirconio, bis(ciclopentadienil) dibencilcirconio, metoxicloruro de bis(ciclopentadienil) circonio, etoxicloruro de bis(ciclopentadienil) circonio, bis(metanosulfonato) de bis(ciclopentadienil) circonio, bis(p-toluenosulfonato) de bis(ciclopentadienil) circonio, bis(trifluorometanosulfonato) de bis(ciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(metilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(dimetilciclopentadienil) circonio, etoxicloruro de bis(dimetilciclopentadienil) circonio, bis(trifluorometanosulfonato) de bis(dimetilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(etilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(metiletilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(propilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(metilpropilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(butilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(metilbutilciclopentadienil) circonio, bis(metanosulfonato) de bis(metilbutilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(trimetilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(tetrametilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(hexilciclopentadienil) circonio, y dicloruro de bis(trimetilsililciclopentadienil) circonio.

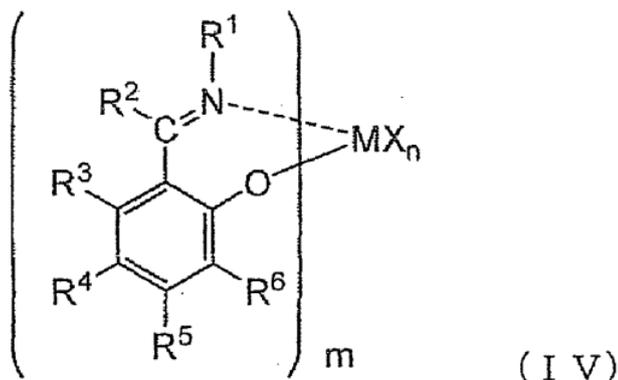
En los ejemplos listados anteriormente, el anillo de ciclopentadienilo disustituido incluye un ciclopentadienilo 1,2-sustituido y un ciclopentadienilo 1,3-sustituido y el anillo de ciclopentadienilo trisustituido incluye ciclopentadienilo 1,2,3- y 1,2,4-sustituido. Los grupos alquilo tales como propilo y butilo incluyen isómeros tales como isómeros n-, i-, sec-, y terc-.

En la presente invención, se puede usar un compuesto de metal de transición en el que el metal de circonio en el compuesto de circonio que se ha descrito anteriormente se reemplaza por un metal de titanio o un metal de hafnio. Además de los compuestos de titanio y hafnio que tienen estructuras estéricas similares y los bromuros y los yoduros de los mismos, también se pueden usar los compuestos de metal de transición que se describen en los documentos de Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa con números H3-9913, H2-131488, H3-21607, H3-106907, H3-188092, H4-69394, y H4-300887 y en el documento WO01/27124A1.

El compuesto de metal de transición puede ser un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula general (IV) que se describe en el documento de Publicación de Solicitud de Patente No Examinada

Japonesa N° H11-315109.

[Fórmula química 1]



- 5 En la fórmula, M representa un átomo de metal de transición del grupo 4-6 de la tabla periódica, m representa un número entero de 1 a 6, y R¹ a R⁶ pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo, un residuo de compuesto heterocíclico, un compuesto que contiene oxígeno, un compuesto que contiene nitrógeno, un grupo que contienen boro, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio, o un grupo que contiene estaño. Dos o más de R¹ a R⁶ pueden estar unidos entre sí para formar un anillo. Cuando m es 2 o más, dos de los grupos representados por R¹ a R⁶ pueden estar unidos entre sí (sin embargo, R¹ no se une nunca a R¹).
- 15 El subíndice n es un número que satisface la valencia de M. X representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contienen boro, un grupo que contiene aluminio, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno, un residuo de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio, o un grupo que contiene estaño. Cuando n es 2 o más, los grupos representados por X pueden ser iguales o diferentes y pueden estar unidos entre sí para formar un anillo.

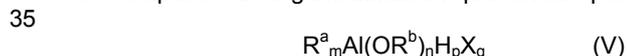
[Componente (A-2)]

- 25 El componente (A-2) que constituye el componente de catalizador basado en un complejo de metal de transición de tipo soportado sobre un portador es al menos un compuesto seleccionado entre (a) un compuesto organometálico, (b) un compuesto de organoaluminio, y (c) un compuesto que forma un par iónico por reacción con (A-1).

(a) Compuesto organometálico

- 30 Los compuestos organometálicos que contienen elementos metálicos del grupo 1, 2, 12, y 13 de la tabla periódica representados por las siguientes fórmulas generales (V), (VI), y (VII) se usan como el compuesto organometálico (a) que se usa en la presente invención.

Un compuesto de organoaluminio representado por



- 40 En la fórmula, R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, m, n, p y q satisfacen las relaciones; 0 < m ≤ 3, 0 ≤ n < 3, 0 ≤ p < 3, 0 ≤ q < 3, y m + n + p + q = 3. Ejemplos de tal compuesto incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, trisobutilaluminio, e hidruro de diisobutilaluminio.

Un complejo alquilado de aluminio y de un metal del grupo 1 de la tabla periódica representado por la fórmula general



- 50 En la fórmula, M² representa Li, Na, o K y R^a representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de tal compuesto incluyen LiAl(C₂H₅)₄ y LiAl(C₇H₁₅)₄.

Un compuesto de dialquilo de un metal del grupo 2 o 12 de la tabla periódica representado por la fórmula general



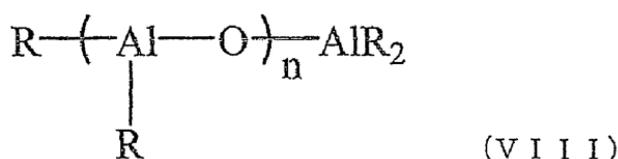
5 En la fórmula, R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, y M^3 representa Mg, Zn, o Cd.

Entre los compuestos organometálicos que se han descrito anteriormente, son preferentes los compuestos de organoaluminio. Los compuestos organometálicos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

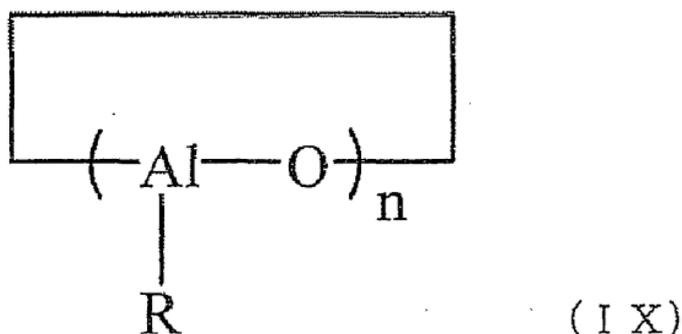
10 (b) Compuesto de organoaluminoxi

Se puede usar un aluminoxano conocido como compuesto de organoaluminoxi. Ejemplos específicos del mismo incluyen compuestos representados por las fórmulas generales (VIII) y/o (IX).

15 [Fórmula química 2]



[Fórmula química 3]



20 En las fórmulas generales (VIII) y (IX), R representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y n representa un número entero de 2 o más.

25 Los metilaluminoxanos representados por las fórmulas generales (VIII) y (IX) con un R que representa un grupo metilo y un valor de n que representa 3 o más y preferentemente 10 o más son preferentes como compuesto de organoaluminoxi. Las pequeñas cantidades de compuestos de organoaluminio contenidas en estos aluminoxanos no deben causar ningún problema. También se puede usar como el compuesto de organoaluminoxi un compuesto de organoaluminoxi insoluble en benceno que se describe, por ejemplo, en el documento de Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N° 2-78687. También son adecuados para su uso los compuestos de organoaluminoxi que se describen en el documento de Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N° 2-167305, y los aluminoxanos que tienen dos o más tipos de grupos alquilo y similares que se describen en los documentos de Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa con números 2-24701 y 3-103407.

35 Tales aluminoxanos conocidos se pueden producir mediante los siguientes métodos (1) a (3), por ejemplo, y se obtienen habitualmente en forma de soluciones en disolventes de hidrocarburo.

40 (1) Un método que incluye añadir un compuesto de organoaluminio, tal como trialquilaluminio, a una suspensión en un medio de hidrocarburo de un compuesto que contiene agua adsorbida o una sal que contiene agua cristalina, tales como hidratos de cloruro de magnesio, hidratos de sulfato de cobre, hidratos de sulfato de aluminio, hidratos de sulfato de níquel, e hidratos de cloruro cerioso, y permitir que el compuesto de organoaluminio reaccione con el agua adsorbida o el agua cristalina.

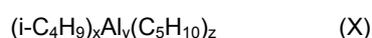
(2) Un método que incluye hacer que el agua, hielo, o vapor actúe directamente sobre un compuesto de organoaluminio, tal como trialquilaluminio, en un medio tal como benceno, tolueno, etil éter, y tetrahidrofurano.

45 (3) Un método que incluye hacer que un óxido de estaño orgánico, tal como óxido de dimetilestaño y óxido de dibutilestaño, reaccione con un compuesto de organoaluminio tal como trialquilaluminio en un medio tal como decano, benceno, y tolueno.

Los aluminóxanos pueden contener una pequeña cantidad de componentes organometálicos. Las soluciones de aluminóxanos que se recuperan se pueden someter a destilación para retirar los disolventes o los compuestos de organoaluminio sin reaccionar y a continuación los productos se pueden usar de nuevo por disolución en disolventes.

5 Ejemplos específicos de compuestos de organoaluminio que se usan en la preparación de aluminóxanos incluyen trialquilaluminio tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-sec-butilaluminio, tri-terc-butilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, y tridecilaluminio; tricicloalquilaluminio tal como triciclohexilaluminio y triciclooctilaluminio; haluros de dialquilaluminio tales como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dietilaluminio, y cloruro de diisobutilaluminio; hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio; alcóxidos de dialquilaluminio tales como metóxido de dimetilaluminio y etóxido de dietilaluminio; y arilóxidos de dialquilaluminio tales como fenóxido de dietilaluminio.

15 Entre estos, son particularmente preferentes trialquilaluminio y tricicloalquilaluminio. Se puede usar como compuesto de organoaluminio un isoprenilaluminio representado por la siguiente fórmula general (X):



20 En la fórmula general (X), x, y, y z representan cada uno un número positivo y $z \geq 2x$.

Los compuestos de organoaluminio que se han descrito anteriormente se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Ejemplos del disolvente que se usa en la preparación de aluminóxanos incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, cumeno, y cimeno, hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano, hexadecano, y octadecano, hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, ciclooctano, y metilciclopentano, fracciones de petróleo tales como gasolina, queroseno, y gasóleo ligero, y haluros de los hidrocarburos aromáticos, alifáticos, y alicíclicos descritos anteriormente y más particularmente los cloruros y bromuros de los mismos. También se pueden usar éteres tales como etil éter y tetrahidrofurano. Entre estos disolventes, son particularmente preferentes los hidrocarburos aromáticos.

Los compuestos de organoaluminóxi tales como aluminóxanos y compuestos de organoaluminóxi que se han descrito anteriormente se usan solos o en combinación de dos o más.

(c) Compuesto que forma un par iónico por reacción con (A-1)

35 Ejemplos del compuesto que forma un par iónico por reacción con el compuesto de un metal de transición de un grupo 4-6 (A-1) de acuerdo con la presente invención (en lo sucesivo en el presente documento este compuesto se denomina "compuesto iónico ionizado") incluyen ácidos de Lewis, compuestos iónicos, compuestos de borano, y compuestos de carborano que se describen en los documentos de Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa con números H1-501950, H1-502036, H3-179005, H3-179006, H3-207703, y H3-207704 y en el documento USP N° 5321106. Ejemplos del compuesto incluyen además heteropolícompuestos e isopolícompuestos. Tales compuestos iónicos ionizados se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

45 Entre el compuesto organometálico (a), el compuesto de organoaluminóxi (b), y el compuesto que forma un par iónico por reacción con (A-1) (C) a partir de los que se selecciona compuesto (A-2), el compuesto de organoaluminóxi (b) es particularmente preferente en la presente invención.

[(A-3) Portador de partículas]

50 Ejemplos específicos del portador de partículas (A-3) incluyen portadores de óxido metálico inorgánico tales como SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO, ZnO, BaO, ThO_2 , y las mezclas de los mismos, por ejemplo, SiO_2 -MgO, SiO_2 - Al_2O_3 , SiO_2 - TiO_2 , SiO_2 - V_2O_5 , SiO_2 - Cr_2O_3 , y SiO_2 - TiO_2 -MgO, portadores de cloruro inorgánico tales como $MgCl_2$, $MgBr_2$, $MnCl_2$, y $MnBr_2$, y portadores orgánicos tales como polietileno, polipropileno, poli-1-buteno, poli-4-metil-1-penteno, y copolímeros de estireno-divinilbenceno. También se pueden usar como portadores inorgánicos arcillas, minerales de arcilla que son componentes de las arcillas, y compuestos estratificados de intercambio iónico.

Los portadores de compuesto inorgánico tienen preferentemente un diámetro medio de partícula en el intervalo de 1 a 300 μm y preferentemente en el intervalo de 3 a 200 μm . Tales portadores se inflaman de 100 °C a 1000 °C y preferentemente de 150 °C a 700 °C de acuerdo con las necesidades y el uso.

Los cloruros inorgánicos se pueden usar como tal o después de pulverizarse en un molino de bolas o en un molino vibratorio. Un cloruro inorgánico se puede disolver en un disolvente tal como alcohol y a continuación precipitarse en partículas muy pequeñas con un agente de precipitación.

65 Una arcilla que se usa en la presente invención contiene habitualmente un mineral de arcilla como componente principal. Un compuesto estratificado de intercambio iónico que se usa en la presente invención es un compuesto

que tiene una estructura cristalina que incluye estratos que están constituidos por iones de enlace y se apilan en paralelo unos de otros mediante fuerzas de enlace débiles y que contienen iones que son intercambiables. La mayoría de los minerales de arcilla son compuestos estratificados de intercambio iónico. La arcilla, el mineral de arcilla, y el compuesto estratificado de intercambio iónico que se pueden usar pueden ser productos naturales o sintéticos. Ejemplos de arcilla, mineral de arcilla, y compuesto estratificado de intercambio iónico incluyen arcillas, minerales de arcilla, y compuestos cristalinos iónicos que tienen estructuras cristalinas estratificadas tales como una estructura de empaquetamiento hexagonal compacto, una estructura de tipo antimonio, una estructura de tipo CdCl_2 , y una estructura de tipo CdI_2 . Ejemplos de tales arcillas y minerales de arcilla incluyen caolín, bentonita, arcilla kibushi, arcilla gairome, alófana, hisingerita, pirofilita, micas, montmorillonitas, vermiculita, cloritas, paligorskita, caolinita, nacrita, dickita y haloisita. Ejemplos del compuesto estratificado de intercambio iónico incluyen sales cristalinas de ácidos de metales multivalentes tales como $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$, $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$, y $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Preferentemente, la arcilla y el mineral de arcilla que se usan en la presente invención se tratan químicamente. Ejemplos de tratamiento químico incluyen, por ejemplo, tratamiento superficial para retirar impurezas adheridas a la superficie y tratamiento que afecta a la estructura cristalina de la arcilla y similares. Ejemplos específicos del tratamiento químico incluyen tratamiento ácido, tratamiento alcalino, tratamiento salino, y tratamiento con sustancias orgánicas.

El compuesto estratificado de intercambio iónico que se usa en la presente invención puede ser un compuesto estratificado que presenta un aumento de la distancia entre los estratos utilizando la propiedad de intercambio iónico, es decir, intercambiando los iones de intercambio entre los estratos por otros iones voluminosos. Tales iones voluminosos funcionan como pilares que soportan la estructura estratificada y se denominan habitualmente "pilares". La introducción de otra sustancia entre los estratos del compuesto estratificado se denomina "intercalación". Ejemplos del compuesto huésped que se va a intercalar incluyen compuestos inorgánicos catiónicos tales como TiCl_4 y ZrCl_4 , alcóxidos metálicos tales como $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$, $\text{PO}(\text{OR})_3$, y $\text{B}(\text{OR})_3$ (R representa un grupo hidrocarburo o similar), e iones de hidróxido metálico tales como $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$, y $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$. Estos compuestos se usan solos o en combinación de dos o más. La intercalación de estos compuestos se puede llevar a cabo en presencia de un polímero que se obtiene por hidrólisis de un alcóxido metálico tal como $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Al}(\text{OR})_3$, $\text{Ge}(\text{OR})_4$ (R representa un grupo hidrocarburo o similar), un compuesto inorgánico coloidal tal como SiO_2 , o similares. El pilar puede ser un óxido que se produce por intercalación de iones de hidróxido metálico entre los estratos y se lleva a cabo una deshidratación térmica. De estos, son preferentes las arcillas y los minerales de arcilla. Son particularmente preferentes montmorillonita, vermiculita, pectolita, taeniolita, y mica sintética.

Ejemplos del compuesto orgánico que se usa en el portador orgánico incluye sólidos granulares o de partícula muy pequeña que tienen un diámetro de grano en el intervalo de 1 a 300 μm . Como ya se ha mencionado, ejemplos específicos de los mismos incluyen (co)polímeros producidos a partir de α -olefinas que tienen de 2 a 14 átomos de carbono como componentes principales, tales como etileno, propileno, 1-buteno, y 4-metil-1-penteno, (co)polímeros producidos a partir de vinilciclohexano y/o estireno como componente principal, y productos modificados de los mismos.

[Componente de catalizador basado en metaloceno de tipo soportado sobre un portador]

A continuación se describirá un componente de catalizador basado en metaloceno de tipo soportado sobre un portador, que es uno de los materiales preferentes para su uso como componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A) que se usa en la presente invención.

Un componente de catalizador basado en metaloceno de tipo soportado sobre un portador es un componente de catalizador en el que un compuesto de metal de transición basado en metaloceno está soportado sobre un portador. Preferentemente, el componente de catalizador contiene un compuesto de metal de transición del grupo 4 que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo (A-1) y el compuesto de organoaluminoxi (b) (A-2) que están soportados sobre el portador de partículas (A-3).

Tal componente de catalizador basado en metaloceno de tipo soportado sobre un portador se puede preparar por mezcla y puesta en contacto de un compuesto de metal de transición del grupo 4 que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo (A-1), un compuesto de organoaluminoxi (b) (A-2), y un portador de partículas (A-3). El orden en el que se ponen en contacto entre sí los respectivos componentes se selecciona según se desee.

Ejemplos específicos de disolventes de hidrocarburos inertes que se usan en la preparación del componente de catalizador basado en metaloceno de tipo soportado sobre un portador incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano, y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno, clorobenceno, y diclorometano; y las mezclas de los mismos.

En la preparación de un componente de catalizador basado en metaloceno de tipo soportado sobre un portador, la cantidad del compuesto de metal de transición (A-1) que se usa basada en el átomo de metal de transición es habitualmente de 0,001 a 1,0 mmol y preferentemente de 0,005 a 0,5 mmol y la cantidad del compuesto de

organoaluminio (b) (A-2) que se usa basada en el átomo de aluminio es habitualmente de 0,1 a 100 mmol y preferentemente de 0,5 a 20 mmol por gramo de portador de partículas (A-3). Cuando se usa el compuesto de organoaluminio (C), se usa habitualmente en una cantidad de 0,001 a 1000 mmol y preferentemente de 2 a 500 mmol por gramo de portador de partículas (A-3).

5 La temperatura a la que se mezclan y se ponen en contacto entre sí los componentes individuales es habitualmente de -50 °C a 150 °C y preferentemente de -20 °C a 120 °C, y el período de contacto es de 1 a 1000 minutos y preferentemente de 5 a 600 minutos.

10 En el componente de catalizador basado en metaloceno de tipo soportado sobre un portador que se obtiene como tal, se soportan aproximadamente de 5×10^{-6} a 10^{-3} mol y preferentemente de 10^{-5} a 3×10^{-4} mol del compuesto de metal de transición (A-1) basado en el átomo de metal de transición y se soportan aproximadamente de 10^{-3} a 10^{-1} mol y preferentemente de 2×10^{-3} a 5×10^{-2} mol de compuesto de organoaluminio (b) (A-2) basado en el átomo de aluminio por gramo de soporte de partícula muy pequeña (A-3).

15 El componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A) que se usa en la presente invención puede ser un componente de catalizador prepolimerizado en el que las olefinas se polimerizan previamente. Un catalizador prepolimerizado está compuesto por el catalizador para la polimerización de olefinas (A) y, si fuera necesario, un polímero de olefina producido por prepolimerización (D).

20 El catalizador prepolimerizado puede incluir el compuesto de metal de transición (A-1), el compuesto de organoaluminio (b) (A-2), y el portador de partículas (A-3). Se puede incluir el polímero de olefina producido por prepolimerización (D), si fuera necesario.

25 Un ejemplo de un método para la preparación de tal catalizador prepolimerizado es un método que incluye la polimerización previa de una pequeña cantidad de una olefina con un componente de catalizador sólido producido por mezcla y puesta en contacto de un compuesto de un metal de transición (A-1), un compuesto de organoaluminio (b) (A-2), y un portador de partículas (A-3) en un disolvente inerte de hidrocarburo o en un medio de olefina. Los ejemplos de disolvente inerte de hidrocarburo que se usa en la preparación del catalizador prepolimerizado son los mismos que los del disolvente inerte de hidrocarburo que se usan en la preparación del

30 componente de catalizador basado en metaloceno de tipo soportado sobre un portador que se ha descrito anteriormente.

35 La olefina que se usa en la prepolimerización contiene de un 100 a un 0 % en moles de etileno, de un 0 a un 49 % en moles de propileno, y de un 0 a un 100 % en moles de una olefina que tiene 4 o más átomos de carbono, preferentemente de un 100 a un 0 % en moles de etileno, de un 0 a un 20 % en moles de propileno, y de un 0 a un 100 % en moles de una olefina que tiene 4 o más átomos de carbono, más preferentemente de un 100 a un 20 % en moles de etileno, de un 0 a un 20 % en moles de propileno, y de un 0 a un 80 % en moles de una olefina que tiene 4 o más átomos de carbono, y de forma particularmente preferente de un 100 a un 20 % en moles de etileno y de un 0 a un 80 % en moles de una olefina que tiene 4 o más átomos de carbono.

45 Ejemplos de la olefina que tiene 4 o más átomos de carbono incluyen α -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono tales como 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, también se pueden usar ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno, 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno, estireno, vinilciclohexano, y dienos.

50 En la preparación del catalizador prepolimerizado, se usan habitualmente de 0,001 a 1,0 mmol y preferentemente de 0,005 a 0,5 mmol del compuesto de metal de transición (A-1) basado en el átomo de metal de transición y se usan habitualmente de 0,1 a 100 mmol y preferentemente de 0,5 a 20 mmol del compuesto de organoaluminio (b) (A-2) basado en el átomo de aluminio por gramo de portador de partículas (A-3).

55 En el catalizador prepolimerizado que se obtiene como tal, se soportan aproximadamente de 5×10^{-6} a 10^{-3} mol y preferentemente de 10^{-5} a 3×10^{-4} mol del compuesto de metal de transición (A-1) basado en el átomo de metal de transición y se soportan aproximadamente de 10^{-3} a 10^{-1} mol y preferentemente de 2×10^{-3} a 5×10^{-2} mol del compuesto de organoaluminio (b) (A-2) basado en el átomo de aluminio, y se soportan de aproximadamente de 0,1 a 500 g, preferentemente de 0,3 a 300 g, y más preferentemente de 1 a 100 g del polímero de olefina (D) que se produce por prepolimerización, por gramo de portador de partículas (A-3).

60 El componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A) que se usa en la presente invención puede contener componentes útiles para la polimerización distintos de los componentes que se han descrito anteriormente. Tal catalizador para la polimerización de olefinas que se usa en el presente documento puede polimerizar la olefina con una elevada actividad de polimerización.

65 Si fuera necesario, el componente de catalizador basado en metaloceno de tipo soportado sobre un portador puede

contener (E) un compuesto de organoaluminio o un tensioactivo no iónico que se añade durante la síntesis del catalizador o de la prepolimerización.

(E) Compuesto de organoaluminio

5 Ejemplos del compuesto de organoaluminio (E) que se puede usar en la presente invención, si fuera necesario, incluyen los compuestos representados por las siguientes fórmulas generales (XI), (XII), y (XIII).

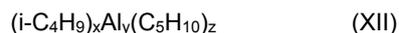
10 Un compuesto de organoaluminio representado por



15 En la fórmula, R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, m, n, p, y q satisfacen las relaciones; $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$, y $m + n + p + q = 3$.

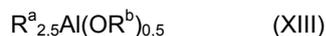
20 Ejemplos de los mismos incluyen tri-n-alkilaluminio tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, tripropilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, y tridecilaluminio; tri-(alquilo ramificado)aluminio tal como triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, tri-sec-butilaluminio, tri-terc-butilaluminio, tri-2-metilbutilaluminio, tri-3-metilbutilaluminio, tri-2-metilpentilaluminio, tri-3-metilpentilaluminio, tri-4-metilpentilaluminio, tri-2-metilhexilaluminio, tri-3-metilhexilaluminio, y tri-2-etilhexilaluminio; tricicloalquilaluminio tal como triciclohexilaluminio y triciclooctilaluminio; triarilaluminio tal como trifenilaluminio y tritolilaluminio; e hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de diisopropilaluminio el hidruro de diisobutilaluminio.

25 Alquenilaluminio representado por



30 (en la fórmula, x, y, y z son cada uno un número positivo y $z \geq 2x$) tal como isoprenilaluminio, alcóxidos de alquilaluminio tales como metóxido de isobutilaluminio, etóxido de isobutilaluminio, e isopropóxido de isobutilaluminio, alcóxidos de dialquilaluminio tales como metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, y butóxido de dibutilaluminio, y alquilaluminio, y sesquialcóxidos de alquilaluminio tales como sesquietóxido de etilaluminio y sesquibutóxido de butilaluminio.

35 Un alquilaluminio parcialmente alcoxilado que tiene una composición media representada por



40 en la fórmula, R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, arilóxidos de alquilaluminio tales como fenóxido de dietilaluminio, (2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de dietilaluminio, bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de etilaluminio, (2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de diisobutilaluminio, y bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de isobutilaluminio, haluros de dialquilaluminio tales como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, bromuro de dibutilaluminio, y cloruro de diisobutilaluminio, sesquihaluros de alquilaluminio tales como sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de butilaluminio, y sesquibromuro de etilaluminio, alquilaluminio parcialmente halogenado tal como dihaluros de alquilaluminio, por ejemplo, dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, y dibromuro de butilaluminio, hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de dibutilaluminio, otros alquilaluminios parcialmente hidrogenados tales como dihidruros de alquilaluminio, por ejemplo, dihidruro de etilaluminio y dihidruro de propilaluminio, y alquilaluminio parcialmente alcoxilado y halogenado tal como etoxicloruro de etilaluminio, butoxicloruro de butilaluminio, y etoxibromuro de etilaluminio.

55 También se pueden usar compuestos similares a los compuestos de organoaluminio que se han descrito anteriormente. Ejemplos de los mismos incluyen un compuesto de organoaluminio que incluye dos o más compuestos de aluminio unidos por un átomo de nitrógeno. Ejemplos específicos de tal compuesto incluyen $(C_2H_5)_2 AlN(C_2H_5) Al(C_2H_5)_2$. Son preferentes trietilaluminio y triisobutilaluminio.

Cuando se usa el compuesto de organoaluminio (E), se usa habitualmente en una cantidad de 0,001 a 1000 mmol y preferentemente de 0,01 a 500 mmol por gramo de portador de partículas (A-3).

60 Se puede usar como tensioactivo no iónico una amida alifática que se describe posteriormente o un tensioactivo no iónico de tipo éster, de tipo éter, de tipo etoxilato, o de tipo polietilenglicol. El tensioactivo no iónico se usa en una cantidad de 0,1 a 20 partes en peso, preferentemente de 0,15 a 20 partes en peso, y más preferentemente de 0,2 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del componente de catalizador sólido que se prepara por mezcla y puesta en contacto de (A-1), (A-2), y (A-3) entre sí.

65

(B) Amida alifática

La amida alifática (B) que se usa en la presente invención es un tensioactivo no iónico convencional y se puede usar sin ninguna limitación cualquier amida alifática conocida. Ejemplos preferentes de la amida alifática (B) incluyen compuestos representados por la siguiente fórmula general (I).



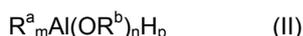
En la fórmula general (I), m, que representa el número de átomos de carbono en el grupo alquilo representado por (C_mH_{2m+1}) , está en el intervalo de 1 a 30, preferentemente de 6 a 20, y más preferentemente de 8 a 18.

Ejemplos de la amida alifática (B) adecuada para su uso en la presente invención incluyen amidas alifáticas superiores tales como lauril dietanolamida, cetil dietanolamida, estearil dietanolamida, octil dietanolamida, nonil dietanolamida, y sec-lauril dietanolamida. Entre estas, es preferente lauril dietanolamida.

Se conocen un gran número de compuestos de tipo éster, de tipo éter, de tipo etoxilato, y de tipo polietilenglicol que funcionan como tensioactivos no iónicos. En la presente invención, la amida alifática representada por la fórmula general (I) anterior es particularmente preferente para conseguir los efectos de la invención.

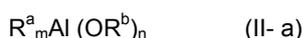
(C) Compuesto de organoaluminio

Mientras que se puede usar sin ninguna limitación cualquier organoaluminio conocido en la presente invención como compuesto de organoaluminio (C), son preferentes los compuestos representados por la siguiente fórmula general (II).



En la fórmula, R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, m, n, y p satisfacen las relaciones; $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, y $m + n + p = 3$. Ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula general (II) anterior incluyen tri-n-alquilaluminio tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, tripropilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, y tridecilaluminio, tri-(alquilo ramificado)aluminio tal como triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, tri-sec-butilaluminio, tri-terc-butilaluminio, tri-2-metilbutilaluminio, tri-3-metilbutilaluminio, tri-2-metilpentilaluminio, tri-3-metilpentilaluminio, tri-4-metilpentilaluminio, tri-2-metilhexilaluminio, tri-3-metilhexilaluminio, y tri-2-etilhexilaluminio, tricicloalquilaluminio tal como triciclohexilaluminio y triciclooctilaluminio, triarilaluminio tal como trifenilaluminio y tritolilaluminio, e hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de diisopropilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio.

De los compuestos representados por la fórmula general (II), un compuesto con un valor de p que representa 0 representado por la siguiente fórmula general (II-a) es particularmente preferente.



En la fórmula general (II-a), R^a representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, R^b representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, m representa un número entero de 0 a 3, n representa un número entero de 0 a 3, y m + n es 3. Ejemplos del compuesto de organoaluminio representado por la fórmula general (II-a) incluyen trialquilaluminio tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio, y tri-2-etilhexilaluminio; alquenaluminio tal como isoprenilaluminio, y alcoxilaluminio tal como metóxido de dimetilaluminio, metóxido de dietilaluminio, metóxido de diisobutilaluminio, trietilaluminio, y triisobutilaluminio.

Entre los compuestos de organoaluminio representados por la fórmula general (II-a) anterior, es preferente un compuesto que tiene grupos hidrocarburo sustituyentes con numerosos átomos de carbono, por ejemplo, un compuesto con un R^a que representa un grupo hidrocarburo C_6-C_{20} y un R^b que representa un grupo hidrocarburo C_6-C_{20} , dado que tal compuesto no causa fácilmente la disminución de la actividad de catalizador incluso cuando se carga en un sistema de polimerización. Un compuesto que tiene grupos hidrocarburo sustituyentes con pocos átomos de carbono, tales como un compuesto con un R^a que representa un grupo hidrocarburo C_1-C_4 y un R^b que representa un grupo hidrocarburo C_1-C_4 , es preferente para la reducción del coste del compuesto dado que la cantidad molar del compuesto por unidad de peso es mayor y por lo tanto el efecto de la invención se consigue por adición de una pequeña cantidad del compuesto. Un compuesto con un R^a que representa un grupo hidrocarburo C_1-C_4 y un R^b que representa un grupo hidrocarburo C_1-C_4 se usa favorablemente en polimerización en fase gaseosa dado que el peso del compuesto por unidad de mol es pequeño. Los grupos hidrocarburo son preferentemente grupos alquilo. Preferentemente, m es 2 o 3 y n es 0 o 1. Considerando en su conjunto la reducción de coste, el efecto de mejora de la actividad, y la operabilidad, es preferente un compuesto con un R^a que representa un grupo hidrocarburo C_1-C_8 y un R^b que representa un grupo hidrocarburo C_1-C_8 y es más preferente un compuesto con un R^a que representa un grupo etilo, un R^b que representa un grupo etilo, m = 2, y n = 1.

Producción del polímero de olefina

De acuerdo con el método para la producción de un polímero de olefina de la presente invención, se (co)polimerizan uno o más tipos de olefinas en un recipiente de polimerización en presencia del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A), la amida alifática (B), y el compuesto de organoaluminio (C).

El método de adición del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A), la amida alifática (B), y el compuesto de organoaluminio (C) durante la (co)polimerización se puede seleccionar libremente siempre que la amida alifática (B) y el compuesto de organoaluminio (C) se mezclen previamente entre sí y a continuación se añadan al recipiente de polimerización. Ejemplos del método son los siguientes.

- i) Mezclar y poner en contacto (B) y (C) entre sí sin disolvente o en un disolvente y a continuación cargar la mezcla resultante en el recipiente de polimerización.
- ii) Mezclar y poner en contacto (B) y (C) entre sí sin disolvente o en un disolvente y a continuación cargar la mezcla resultante y la cantidad adicional de (B) en el recipiente de polimerización.
- iii) Mezclar y poner en contacto (B) y (C) entre sí sin disolvente o en un disolvente y a continuación cargar la mezcla resultante y la cantidad adicional de (C) en el recipiente de polimerización.

El método de adición del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A) puede ser cualquiera. (B) y (C) se pueden añadir de acuerdo con uno cualquiera de los métodos i) a iii) después de añadir (A), o se puede añadir (A) después de añadir (B) y (C) de acuerdo con uno cualquiera de los métodos i) a iii). Un método preferente es mezclar y poner en contacto (B) y (C) entre sí sin disolvente o en un disolvente, cargar la mezcla en el recipiente de polimerización, y añadir (A) a esto.

La relación de adición del compuesto de organoaluminio (C) con respecto a la amida alifática (B) puede ser cualquiera. En particular, la relación molar (C)/(B) es de 0,01 a 4,0, preferentemente de 0,01 a 3,5, más preferentemente de 0,01 a 3,2, aún más preferentemente de 0,01 a 3,0, todavía más preferentemente de 0,2 a 2,8, y lo más preferentemente de 0,3 a 2,6.

Estos intervalos preferentes de la relación de adición difieren ligeramente dependiendo del tipo de amida alifática (B) y de compuesto de organoaluminio (C) en términos del efecto. Cuando (B) está representado por $(C_mH_{2m+1}CO)N(CH_2CH_2OH)_2$, el total del número de CO en el grupo carbonilo y de OH en el grupo alcohol es 3. Por lo tanto, en este caso, desde el punto de vista del efecto, la relación molar del compuesto de organoaluminio (C) es preferentemente hasta un número que iguale el total del número del grupo carbonilo y del grupo alcohol en la amida alifática.

La relación en peso (C)/(B) es preferentemente de 0 a 3. En (C)/(B) = 0,1 a 2,5, el efecto se intensifica y es preferente. Más preferentemente, la relación en peso (C)/(B) es de 0,2 a 2.

De acuerdo con el método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con la presente invención, la (co)polimerización se puede llevar a cabo en cualquiera de una suspensión, una solución, o una fase gaseosa. En la presente invención, la polimerización de olefinas se lleva a cabo preferentemente mediante polimerización en suspensión o polimerización en fase gaseosa.

Ejemplos del medio inerte de hidrocarburo que se usa en la polimerización en suspensión incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano, y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno, clorobenceno, y diclorometano; y las mezclas de los mismos. Entre estos disolventes inertes de hidrocarburo, son preferentes los hidrocarburos alifáticos y los hidrocarburos alicíclicos.

La temperatura de la polimerización de olefinas está habitualmente en el intervalo de -50 °C a 150 °C y preferentemente de 0 °C a 100 °C para la polimerización en suspensión y habitualmente en el intervalo de 0 °C a 120 °C y preferentemente de 20 °C a 100 °C para la polimerización en fase gaseosa. La presión de polimerización es habitualmente de la presión atmosférica a 10 MPaG y preferentemente de la presión atmosférica a 5 MPaG. La polimerización se puede llevar a cabo a través de una operación discontinua, una operación semicontinua, o una operación continua.

La polimerización se puede llevar a cabo en dos etapas o más con diferentes condiciones de reacción. El peso molecular del polímero de olefina obtenido se puede ajustar haciendo que esté presente hidrógeno en el sistema de polimerización o cambiando a la temperatura de la polimerización.

Ejemplos de la olefina que se usa en la polimerización incluyen etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono tales como etileno, 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. Se puede usar una de estas olefinas sola o se pueden usar dos o más de estas olefinas en combinación. En la producción de polímero de olefina de la presente

invención, también pueden estar contenidos monómeros copolimerizables distintos de las olefinas que se han mencionado anteriormente. Ejemplos de tal monómero copolimerizable incluyen olefinas cíclicas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno, y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno. También se pueden usar estireno, vinilciclohexano, y dieno.

De estos, se usa preferentemente un monómero de olefina, que contiene de un 100 a un 0 % en moles de etileno, de un 0 a un 49 % en moles de propileno, y de un 0 a un 100 % en moles de una olefina que tiene 4 o más átomos de carbono, preferentemente de un 100 a un 0 % en moles de etileno, de un 0 a un 20 % en moles de propileno, y de un 0 a un 100 % en moles de una α -olefina que tiene 4 o más átomos de carbono, más preferentemente de un 100 a un 20 % en moles de etileno, de un 0 a un 20 % en moles de propileno, y de un 0 a un 80 % en moles de una α -olefina que tiene 4 o más átomos de carbono, y lo más preferentemente de un 100 a un 20 % en moles de etileno y de un 0 a un 80 % en moles de una α -olefina que tiene 4 o más átomos de carbono. En particular, en la presente invención, se produce preferentemente un polímero basado en etileno que contiene etileno como monómero principal. El polímero basado en etileno es preferentemente un (co)polímero que contiene un 50 % en moles o más el componente de etileno y, si fuera necesario, un componente de α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono.

La cantidad usada preferentemente del catalizador para la polimerización de olefinas (A) es habitualmente de 10^{-8} a 10^{-3} mol y preferentemente de 10^{-7} a 10^{-4} mol basada en los átomos de metal de transición del compuesto de metal de transición (A-1) por litro de volumen de polimerización. La cantidad usada preferentemente del compuesto de organoaluminio (A-2) es de 10 a 500 mol y preferentemente de 20 a 200 mol basada en el átomo de aluminio por mol de los átomos de metal de transición del compuesto de metal de transición (A-1).

La cantidad usada de la amida alifática (B) es habitualmente de 0,1 a 500 mg, preferentemente de 0,2 a 200 mg, y más preferentemente de 0,5 a 100 mg por litro de volumen de polimerización.

La cantidad usada del compuesto de organoaluminio (C) es habitualmente de 0,1 a 500 mg, preferentemente de 0,2 a 200 mg, y más preferentemente de 0,5 a 100 mg.

[Ejemplos]

La presente invención se describirá a continuación con detalle adicional basándose en ejemplos que no limitan el ámbito de la presente invención.

Los métodos para medir las propiedades y características físicas del polímero obtenido mediante la polimerización de olefinas en presencia de un catalizador que contiene un compuesto de metal de transición de la presente invención se describen a continuación.

[Caudal de fusión (MFR)]

El caudal de fusión es un valor determinado a 190 °C con una carga de 2,16 kg de acuerdo con el método de ensayo patrón de la norma ASTM D-1238.

[Densidad aparente]

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

[Densidad]

Una lámina (forma del separador: nueve piezas de 45 x 45 x 0,5 mm de una placa de 240 x 240 x 0,5 (grosor) mm) de 0,5 mm de grosor se dio forma con una máquina hidráulica de presión térmica fabricada por Shinto Metal Industries Corporation ajustada a 190 °C y una presión de 100 kg/cm² y se enfrió comprimiéndose a una presión de 100 kg/cm² con otra máquina hidráulica de presión térmica fabricada por Shinto Metal Industries Corporation ajustada a 20 °C para preparar la muestra de medida. Se usó una placa SUS que tenía un grosor de 5 mm como placa caliente.

La lámina prensada se trató térmicamente durante 1 hora a 120 °C, se enfrió lentamente y linealmente hasta la temperatura ambiente en 1 hora, y se sometió a la medición usando un tubo de gradiente de densidad.

El peso molecular de la amida alifática que se usa en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos siguientes se midió mediante el proceso que se describe a continuación. La evaluación del aspecto de la pared interna del recipiente de polimerización durante la (co)polimerización se llevó a cabo de acuerdo con el método de polimerización (1) indicado posteriormente y la evaluación de la actividad de la polimerización se llevó a cabo mediante el método de polimerización (2) indicado posteriormente.

• (B) Peso molecular de la amida alifática

El peso molecular de la amida alifática se midió mediante GC-MS según se indica a continuación.

Sistema: QP-2010 Plus fabricado por Shimadzu Corporation
 Columna: IC-5MS (0,32 ϕ x 30 m, espesor de la película: 0,5 μ m)
 Temperatura del horno de la columna: 70 °C
 Temperatura de la cámara de vaporización: 250 °C
 Patrón de elevación de la temperatura: 70 °C \rightarrow (10 °C/min) \rightarrow 320 °C
 Gas portador: He (120 kPa)
 Relación de división: 50

Dado que la muestra como tal no era adecuada para la detección, la muestra se trimetilsililó (TMS) para medir el peso molecular. Se midió la amida Chemistat 2500 (dietanolamida alifática producida por Sanyo Chemical Industries, Ltd.) que es la amida alifática (B) usada en este experimento. Como resultado, se detectó un compuesto de TMS que tenía dos grupos trimetilsililo como compuesto principal. El peso molecular del compuesto con los grupos trimetilsililo fue de 431. Se analizó la estructura real basándose en estos resultados. El peso molecular de la estructura principal fue de 287. En la descripción posterior, el cálculo de la relación de adición (relación molar) del compuesto de organoaluminio (C) / amida alifática (B) (relación molar) se llevó a cabo suponiendo que el peso molecular del componente (B) era de 287. Se encontró que el componente principal de la amida Chemistat 2500 era lauril dietanolamida (C₁₁H₂₃CO)N(CH₂CH₂OH)₂ basándose en los resultados de esta medida de peso molecular.

• Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave

En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se calificará el aspecto de la pared de la autoclave a través del siguiente método de polimerización (1).

Todos los disolventes que se usaron en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos fueron disolventes deshidratados.

El esquema del método de polimerización en suspensión para la evaluación del aspecto de la pared de la autoclave se muestra en la Figura 1.

Se introdujo heptano en un recipiente de polimerización a temperatura ambiente, el sistema se purgó con etileno, 1-hexeno y se introdujo un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a).

Se introdujo una amida alifática (B) y un compuesto de organoaluminio (C), y a continuación se añadió de nuevo el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas ((A)-b). El sistema se presurizó con etileno y se elevó la temperatura hasta un nivel predeterminado para llevar a cabo la polimerización.

En una polimerización típica, se usa alquilaluminio como secuestrador después de la adición del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas ((A)-a) en la Figura 1. Sin embargo, dado que el alquilaluminio actúa como agente antiestático, no se puede llevar a cabo la evaluación del compuesto (B) (agente antiestático). Por lo tanto, en los ejemplos, el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas ((A)-a) se usa como secuestrador en lugar del alquilaluminio.

Por referencia a la Figura 1, si no se usa el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas ((A)-a), el rendimiento del polímero disminuye considerablemente. Se obtiene poco polímero si no se usa el componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas ((A)-b) en la Figura 1 dado que las impurezas del sistema desactivan algunos de los centros activos del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas ((A)-b). Esto se debe a que el aluminio (derivado del aluminóxano) contenido en el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas ((A)-a) actúa como secuestrador y desactiva los centros activos del catalizador de polimerización de olefinas ((A)-a).

El aspecto de la pared de la autoclave después de la (co)polimerización se evaluó de acuerdo con el siguiente patrón.

A: No se observó ninguna adhesión del polímero a la pared de la autoclave etc.
 B: Se observó una ligera adhesión del polímero a la pared de la autoclave etc.
 C: Se observó adhesión del polímero a la pared de la autoclave etc.

• Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización

La evaluación de la actividad de polimerización en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos se llevó a cabo mediante el siguiente método de polimerización (2). Todos los disolventes que se usaron en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos fueron disolventes deshidratados.

El esquema del método de polimerización en suspensión para la evaluación de la actividad de polimerización en la autoclave se muestra en la Figura 2.

5 Se introdujo heptano en un recipiente de polimerización a temperatura ambiente, el sistema se purgó con etileno, y se usó 1-hexeno y una cantidad mínima (0,06 mmol) de triisobutilaluminio como secuestrador. A continuación se añadieron una amida alifática (B) y un compuesto de organoaluminio (C), se introdujo un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A), el sistema se presurizó con etileno, y la temperatura se elevó hasta un nivel predeterminado para llevar a cabo la polimerización.

10 En la evaluación del aspecto de la pared de la autoclave que se ha descrita anteriormente, se usó un catalizador de polimerización de olefinas como secuestrador. Sin embargo, cuando se usa el catalizador de polimerización de olefinas como secuestrador y permanece parte del mismo sin consumir en el sistema, tal catalizador también exhibe actividad y por lo tanto la evaluación de la actividad no se puede llevar a cabo de forma precisa. Por lo tanto, en la evaluación de la actividad, se usó una cantidad mínima de triisobutilaluminio, que no contribuye a la actividad, como secuestrador para permitir la evaluación de la actividad.

15 Si no se usa triisobutilaluminio en la Figura 2, el rendimiento de polímero disminuye considerablemente. Esto es debido a que las impurezas del sistema desactivan algunos de los centros activos del componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A). Si se usa el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas ((A)-a) como secuestrador y se usa el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas ((A)-2) como en la evaluación del aspecto de la pared de la autoclave, no se consigue la reproducibilidad de la evaluación con respecto a la actividad. Esto se debe a que, después de que el aluminio (derivado del aluminóxano) contenido en el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas ((A)-a) haya actuado como secuestrador, permanece aluminio del componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas ((A)-a) sin consumir y por lo tanto el propio componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas ((A)-a) exhibe capacidad de polimerización, dando como resultado el fallo en la consecución de la reproducibilidad con respecto a la actividad.

[Ejemplo de Preparación 1] (Preparación del componente de catalizador sólido (i))

30 La síntesis se llevó a cabo mediante el método que se divulga en documento de Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N° 2000-327707. En particular, se suspendieron 10 kg de sílice secada a 250 °C durante 10 horas en 154 l de tolueno, y la suspensión se enfrió a 0 °C. A continuación, a esta suspensión se añadieron gota a gota 50,5 l de una solución en tolueno de metilaluminóxano (Al = 1,52 mol/l) en 1 hora. Durante este proceso, la temperatura del sistema se mantuvo en el intervalo de 0 °C a 5 °C. La reacción se llevó a cabo posteriormente durante 30 minutos a 0 °C, a continuación se elevó la temperatura a 95 °C en 1,5 horas, y la reacción se llevó a cabo durante 4 horas a esa temperatura. A continuación se disminuyó la temperatura a 60 °C, y se retiró en sobrenadante por decantación. El componente sólido obtenido como tal se lavó dos veces con tolueno y se suspendió de nuevo en 100 l de tolueno para obtener un total de 160 l de la suspensión.

40 A la suspensión obtenida como tal, se añadieron gota a gota 22,0 l de una solución en tolueno de dicloruro de bis(1,3-n-butilmetilciclopentadienil) circonio (Zr = 25,7 mmol/l) a 80 °C en 30 minutos, y la reacción se llevó a cabo a 80 °C durante 2 horas. Se retiró el sobrenadante, y el residuo se lavó dos veces con hexano. Como resultado, se obtuvo un componente de catalizador sólido (i).

45 [Ejemplo de Preparación 2] (Preparación del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii))

50 La síntesis se llevó a cabo mediante el método que se describe en el documento de Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa N° 2000-327707. En un reactor de 350 l purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 7,0 kg del componente de catalizador sólido preparado como se ha indicado anteriormente y hexano de modo que el volumen total fuera de 285 l. Después de que el sistema se enfriara a 10 °C, se suministró etileno en hexano durante 5 minutos con un caudal de 8 Nm³/h. Durante este proceso, la temperatura del sistema se mantuvo de 10 °C a 15 °C. A continuación se detuvo el suministro de etileno y se cargaron 2,4 mol de triisobutilaluminio y 1,2 kg de 1-hexeno. Después de que el sistema se cerrara herméticamente, se restableció el suministro de etileno con un caudal de 8 Nm³/h. Después de 15 minutos, el caudal de etileno se disminuyó a 2 Nm³/h y la presión del sistema se ajustó a 0,8 kg/cm²-G. Durante este proceso, la temperatura del sistema se aumentó a 35 °C. A continuación se suministró etileno con un caudal de 4 Nm³/h durante 3,5 horas mientras se ajustaba la temperatura del sistema en el intervalo de 32 °C a 35 °C. Durante este proceso, la presión del sistema se mantuvo de 0,7 a 0,8 kg/cm²-G. A continuación el sistema se purgó con nitrógeno, se retiró el sobrenadante, y el residuo se lavó dos veces con hexano. Como resultado, se obtuvo un componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii). En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, este se usó como componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A).

(Nota: (A)-a y (A)-b también fueron los mismos).

65

[Ejemplo de Preparación 3] (Preparación de la composición de agente antiestático 1)

5 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 8,86 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 1,41 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 10,27 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 1 en forma de una solución. Esta solución contenía 36 mg de Chemistat 2500 y 6 mg de etóxido de dietilaluminio.

10 [Ejemplo de Preparación 4] (Preparación de la composición de agente antiestático 2)

15 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 8,86 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 5,64 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 14,50 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 2 en forma de una solución. Esta solución contenía 36 mg de Chemistat 2500 y 24 mg de etóxido de dietilaluminio.

20 [Ejemplo de Preparación 5] (Preparación de la composición de agente antiestático 3)

25 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 8,86 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 2,82 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 11,68 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 3 en forma de una solución. Esta solución contenía 36 mg de Chemistat 2500 y 12 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo de Preparación 6] (Preparación de la composición de agente antiestático 4)

30 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 8,86 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 8,46 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 17,32 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 4 en forma de una solución. Esta solución contenía 36 mg de Chemistat 2500 y 36 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo de Preparación 7] (Preparación de la composición de agente antiestático 5)

40 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 8,86 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 9,87 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 18,73 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 5 en forma de una solución. Esta solución contenía 36 mg de Chemistat 2500 y 42 mg de etóxido de dietilaluminio.

45 [Ejemplo de Preparación 8] (Preparación de la composición de agente antiestático 6)

50 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 8,86 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 11,28 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 20,14 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 8 en forma de una solución. Esta solución contenía 36 mg de Chemistat 2500 y 48 mg de etóxido de dietilaluminio.

55 [Ejemplo de Preparación 9] (Preparación de la composición de agente antiestático 7)

60 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 8,86 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 16,93 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 25,79 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 7 en forma de una solución. Esta solución contenía 36 mg de Chemistat 2500 y 72 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo de Preparación 10] (Preparación de la composición de agente antiestático 8)

5 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 11,82 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 5,64 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 17,46 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 8 en forma de una solución. Esta solución contenía 48 mg de Chemistat 2500 y 24 mg de etóxido de dietilaluminio.

10 [Ejemplo de Preparación 11] (Preparación de la composición de agente antiestático 9)

15 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 3,84 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 2,82 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 6,66 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 9 en forma de una solución. Esta solución contenía 16 mg de Chemistat 2500 y 12 mg de etóxido de dietilaluminio.

20 [Ejemplo de Preparación 12] (Preparación de la composición de agente antiestático 10)

25 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 8,86 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 11,28 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de triisobutilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 20,14 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 10 en forma de una solución. Esta solución contenía 36 mg de Chemistat 2500 y 48 mg de triisobutilaluminio.

[Ejemplos 1-1]

30 Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

35 En una autoclave de acero inoxidable de 2000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 1000 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, a continuación se cargaron 40 ml de 1-hexeno y 0,58 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 7,25 ml de la composición de agente antiestático 2 preparada en el Ejemplo de Preparación 4 y 0,61 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros en la pared de la autoclave o en el impulsor.

45 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 6,00 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 1,47.

50 [Ejemplo 1-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

55 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 4,23 ml de la composición de agente antiestático 2 preparada en el Ejemplo de Preparación 4 y 0,40 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 2 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 152,5 g del polímero.

65 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 1,47.

[Ejemplo Comparativo 1]

Caso de la no adición de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

5 <Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 2000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 1000 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 40 ml de 1-hexeno y 0,64 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura se elevó a 55 °C. A
10 continuación se añadieron 0,61 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización.
15 Se encontró adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

[Ejemplo Comparativo 2-1]

Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

20 <Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 2000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 1000 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 40 ml de 1-hexeno y 0,62 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura se elevó a 55 °C. A
25 continuación se añadieron 2,22 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,68 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización.
30 Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

35 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo Comparativo 2-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

40 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1,30 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500,
45 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,40 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 2 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y
50 se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 129,6 g del polímero.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo 2-1]

55 Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

60 En una autoclave de acero inoxidable de 2000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 1000 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 40 ml de 1-hexeno y 0,65 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 5,84 ml de la composición de agente antiestático 3 preparada en el Ejemplo de Preparación 5 y 0,68 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de
65 Preparación 2, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-

G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

- 5 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 3,00 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 0,73.

[Ejemplo 2-2]

10

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

15 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 3,41 ml de la composición de agente antiestático 3 preparada en el Ejemplo de Preparación 5 y 0,40 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 2 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 20 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 146,5 g del polímero.

25 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500 y 1,75 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 0,73.

[Ejemplo 3-1]

30

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

35 En una autoclave de acero inoxidable de 2000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 1000 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 40 ml de 1-hexeno y 0,59 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 8,66 ml de la composición de agente antiestático 4 preparada en el Ejemplo de Preparación 6 y 0,58 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 40 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

45 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 9,00 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 2,20.

[Ejemplo 3-2]

50

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

55 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 5,05 ml de la composición de agente antiestático 4 preparada en el Ejemplo de Preparación 6 y 0,40 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 2 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 60 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 142,5 g del polímero.

65 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500 y 5,25 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 2,20.

[Ejemplo 4-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

5 <Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 2000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 1000 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 40 ml de 1-hexeno y 0,6 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura se elevó a 55 °C. A
10 continuación se añadieron 5,14 ml de la composición de agente antiestático 1 preparada en el Ejemplo de Preparación 3 y 0,6 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-
15 G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 1,50 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido
20 de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 0,37.

[Ejemplo 4-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

25 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 3,00 ml de la composición de agente antiestático 1 preparada en el Ejemplo de Preparación 3 y 0,40 g del componente de
30 catalizador sólido prepolimerizado (ii) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 2 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 141,2 g del polímero.

35 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500 y 0,88 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 0,37.

40 [Ejemplo 5-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

45 Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4-1 excepto en que se añadieron 9,38 ml de la composición de agente antiestático 5 preparada en el Ejemplo de Preparación 7 en lugar de 5,14 ml de la composición de agente antiestático 1 del Ejemplo 4-1. Después de la finalización de la polimerización, se comprobó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.
50

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 10,50 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 2,57.

55 [Ejemplo 5-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

60 Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4-2 excepto en que se añadieron 5,47 ml de la composición de agente antiestático 5 preparada en el Ejemplo de Preparación 7 en lugar de 3,00 ml de la composición de agente antiestático 1 del Ejemplo 4-2. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 122,4 g del polímero.
65

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500 y 6,13 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 2,57.

5 [Ejemplo 6-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

10

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4-1 excepto en que se añadieron 10,08 ml de la composición de agente antiestático 6 preparada en el Ejemplo de Preparación 8 en lugar de 5,14 ml de la composición de agente antiestático 1 del Ejemplo 4-1. Después de la finalización de la polimerización, se comprobó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

15

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 12,00 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 2,94.

20

[Ejemplo 6-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

25

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4-2 excepto en que se añadieron 5,88 ml de la composición de agente antiestático 6 preparada en el Ejemplo de Preparación 8 en lugar de 3,00 ml de la composición de agente antiestático 1 del Ejemplo 4-2. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 110,6 g del polímero.

30

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500 y 7,00 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 2,94.

35

[Ejemplo 7-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

40

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4-1 excepto en que se añadieron 12,89 ml de la composición de agente antiestático 7 preparada en el Ejemplo de Preparación 9 en lugar de 5,14 ml de la composición de agente antiestático 1 del Ejemplo 4-1. Después de la finalización de la polimerización, se comprobó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

45

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 18,00 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 4,41.

50

[Ejemplo 7-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

55

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4-2 excepto en que se añadieron 7,52 ml de la composición de agente antiestático 7 preparada en el Ejemplo de Preparación 9 en lugar de 3,00 ml de la composición de agente antiestático 1 del Ejemplo 4-2. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 108,0 g del polímero.

60

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500 y 10,50 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 4,41.

65

[Ejemplo 8-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

5 <Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

10 Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4-1 excepto en que se añadieron 8,73 ml de la composición de agente antiestático 8 preparada en el Ejemplo de Preparación 10 en lugar de 5,14 ml de la composición de agente antiestático 1 del Ejemplo 4-1. Después de la finalización de la polimerización, se comprobó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

15 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 12,00 mg de Chemistat 2500 y 6,00 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 1,10.

[Ejemplo 8-2]

20 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

25 Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4-2 excepto en que se añadieron 5,09 ml de la composición de agente antiestático 8 preparada en el Ejemplo de Preparación 10 en lugar de 3,00 ml de la composición de agente antiestático 1 del Ejemplo 4-2. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 138,0 g del polímero.

30 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 1,10.

[Ejemplo Comparativo 3-1]

Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

35 <Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

40 En una autoclave de acero inoxidable de 2000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 1000 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 40 ml de 1-hexeno y 0,68 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 5,91 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,53 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

50 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 24,00 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo Comparativo 3-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

55 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 3,04 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500, fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,40 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 2 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 90,4 g del polímero.

65

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 14,00 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo 9-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

5 <Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

10 Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4-1 excepto en que se añadieron 10,08 ml de la composición de agente antiestático 10 preparada en el Ejemplo de Preparación 12 en lugar de 5,14 ml de la composición de agente antiestático 1 del Ejemplo 4-1. Después de la finalización de la polimerización, se comprobó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

15 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 12,00 mg de triisobutilaluminio. La relación molar de triisobutilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de triisobutilaluminio/Chemistat 2500 = 1,93.

[Ejemplo 9-2]

20 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

25 Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4-2 excepto en que se añadieron 5,88 ml de la composición de agente antiestático 10 preparada en el Ejemplo de Preparación 12 en lugar de 3,00 ml de la composición de agente antiestático 1 del Ejemplo 4-2. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 178,2 g del polímero.

30 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500 y 7,00 mg de triisobutilaluminio. La relación molar de triisobutilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de triisobutilaluminio/Chemistat 2500 = 1,93.

[Ejemplo 10-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

35 <Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

40 En los Ejemplos 10-1, 10-2, 11-1, 11-2, 12-1, y 12-2 y en los Ejemplos Comparativos 4-1 y 4-2, se usó un componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) como el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A). El componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) se preparó por secado del componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) preparado en el Ejemplo de Preparación 2 a temperatura ambiente y presión reducida en un catalizador en polvo y almacenado del catalizador en polvo en una atmósfera de nitrógeno.

45 En una autoclave de acero inoxidable de 2000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 1000 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 40 ml de 1-hexeno y 0,66 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 5,84 ml de la composición de agente antiestático 3 preparada en el Ejemplo de Preparación 5 y 0,68 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-b), y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

55 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 3,00 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 0,73.

[Ejemplo 10-2]

60 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

65 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 3,41 ml de la composición de agente antiestático 3 preparada en el Ejemplo de Preparación 5 y 0,43 g del componente de

5 catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 147,1 g del polímero.

Se determinaron las propiedades físicas del polímero obtenido. MFR fue de 0,17 g/10 min, la densidad fue de 927 kg/m³, y la densidad aparente fue de 389 kg/m³.

10 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500 y 1,75 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 0,73.

[Ejemplo Comparativo 4-1]

15

Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

20 En una autoclave de acero inoxidable de 2000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 1000 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 40 ml de 1-hexeno y 0,60 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 2,22 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,60 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-b), y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

25

30

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo Comparativo 4-2]

35 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

40 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1,30 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500, fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,40 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 115,8 g del polímero.

45 Se determinaron las propiedades físicas del polímero obtenido. MFR fue de 0,17 g/10 min, la densidad fue de 928 kg/m³, y la densidad aparente fue de 412 kg/m³.

50

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo 11-1]

55 Caso de la adición secuencial de una solución mixta de los componentes (B) y (C), y del componente (B) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

60 Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo Comparativo 4-1 excepto en que se añadieron secuencialmente 3,34 ml de la composición de agente antiestático 9 preparada en el Ejemplo de Preparación 11 y 1,26 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) en lugar de añadir 2,22 ml de la solución en tolueno (4,06 mg/ml) de la amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) del Ejemplo Comparativo 4-1. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la

65

autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

- 5 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 3,00 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 0,73.

[Ejemplo 11-2]

- 10 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1,95 ml de la composición de agente antiestático 9 preparada del Ejemplo de Preparación 11 y 0,37 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 119,2 g del polímero. Se determinaron las propiedades físicas del polímero obtenido. MFR fue de 0,20 g/10 min, la densidad fue de 928 kg/m³, y la densidad aparente fue de 402 kg/m³.

- 25 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 5,25 mg de Chemistat 2500 y 1,75 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 0,73.

[Ejemplo de Referencia 12-1]

Caso de la adición secuencial de los componentes (B) y (C)

- 30 <Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo Comparativo 4-1 excepto en que se añadieron secuencialmente 2,22 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,71 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C) en lugar de 2,22 ml de la solución en tolueno (4,06 mg/ml) de la amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) del Ejemplo Comparativo 4-1. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

- 45 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 3,00 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 0,73.

[Ejemplo de Referencia 12-2]

- 50 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron secuencialmente 1,30 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500, fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,41 ml de una solución en tolueno (4,25 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C), se añadieron a esto 0,36 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A), y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 104,4 g del polímero.

- 65 Se determinaron las propiedades físicas del polímero obtenido. MFR fue de 0,18 g/10 min, la densidad fue de 929 kg/m³, y la densidad aparente fue de 381 kg/m³.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 9,00 mg de Chemistat 2500 y 3,00 mg de etóxido de dietilaluminio. La relación molar de etóxido de dietilaluminio con respecto a Chemistat 2500 fue de etóxido de dietilaluminio/Chemistat 2500 = 0,73.

5 [Ejemplo 13]

<Evaluación de la operabilidad para la polimerización en fase gaseosa>

10 Se llevó a cabo la copolimerización de etileno y 1-hexeno en un reactor de fase gaseosa de tipo lecho fluido que se muestra en la Figura 3. La presión de polimerización fue de 1,5 MPaG, la temperatura de polimerización fue de 80 °C, y el contenido de etileno en el reactor de polimerización fue de un 65 % en moles. El componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii), usado como el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, se suministró al reactor de polimerización de modo que la tasa de producción de polímero fuera de 18 ton/h. Se usó hidrógeno para ajustar el peso molecular del polímero y se usó 1-hexeno para ajustar la densidad. Se hizo circular un gas que contiene hidrocarburos que contenía un 28,2 % en moles de nitrógeno, un 65 % en moles de etileno, un 1,8 % en moles de 1-hexeno, un 5 % en moles de isopentano, y 300 ppm de hidrógeno en una línea de gas de circulación con un caudal de 42 km³/h.

20 Se preparó una solución mixta A como composición de agente antiestático por mezcla de una amida alifática superior (nombre comercial: Chemistat 2500 fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) y etóxido de dietilaluminio con una relación en peso de 9:7. La solución mixta A se suministró continuamente a la línea de gas de circulación.

25 Además, se suministró continuamente una cantidad mínima de Chemistat 2500 necesaria para la operación estable sola a la línea de gas de circulación. Como resultado, la lectura del termómetro de la pared se estabilizó, no se observó la adhesión o separación de partículas pequeñas de polietileno a o desde la pared del recipiente, y se llevó a cabo una operación segura.

30 [Ejemplo Comparativo 5]

<Evaluación de la operabilidad para la polimerización en fase gaseosa>

35 La evaluación se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 13 excepto en que no se suministró la solución mixta A a la línea de gas de circulación. En otras palabras, se suministró continuamente una cantidad mínima de Chemistat 2500 necesaria para la operación estable sola a la línea de gas de circulación. Como resultado, la lectura del termómetro de la pared se estabilizó, no se observó la adhesión o separación de partículas pequeñas de polietileno a o desde la pared del recipiente, y se llevó a cabo una operación segura.

40 [Ejemplo Comparativo 6]

<Evaluación de la operabilidad para la polimerización en fase gaseosa>

45 La evaluación se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo Comparativo 5 excepto en que la concentración de suministro de Chemistat sola con respecto a la tasa de producción se aumentó en 5 ppm con respecto a la del Ejemplo Comparativo 5. Como resultado, la lectura del termómetro de la pared que había sido estable repitió un rápido aumento y un rápido descenso. En otras palabras, la adhesión y la separación de partículas pequeñas de polietileno con un alto contenido de catalizador en la pared del recipiente fueron repetidas y las condiciones de operación se volvieron inestables. Si estas condiciones se dejan continuar, las partículas pequeñas se adhieren a la pared, dando como resultado una retirada de calor insuficiente, y se generan masas de polietileno, haciendo de ese modo que la continuación de la operación sea imposible.

[Ejemplo de Preparación 13] (Preparación del componente de catalizador sólido (iv))

55 En 154 l de tolueno, se suspendieron 10 kg de sílice secada a 250 °C durante 10 horas, y la suspensión se enfrió a 0 °C. A esta suspensión, se añadieron gota a gota 50,5 l de una solución en tolueno de metilaluminóxano (Al = 1,52 mol/l) en 1 hora. Durante este proceso, la temperatura del sistema se mantuvo en el intervalo de 0 °C a 5 °C. La reacción se llevó a cabo posteriormente durante 30 minutos a 0 °C, la temperatura se elevó a 95 °C en 1,5 horas, y la reacción se llevó a cabo durante 4 horas a esa temperatura. A continuación se disminuyó la temperatura a 60 °C, y se retiró el sobrenadante por decantación. El componente sólido obtenido como tal se lavó dos veces con tolueno y se suspendió de nuevo en 100 l de tolueno para obtener un total de 160 l de la suspensión.

65 A partir de la suspensión resultante, se recogieron 3,30 g de suspensión en forma de un componente sólido. A esta suspensión, se añadieron gota a gota 38,6 ml de una solución en tolueno de dicloruro de dimetilmetileno(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil) circonio (Zr = 3 mmol/l) a temperatura ambiente en 30 minutos, seguido de reacción a temperatura ambiente durante 1 hora. El sobrenadante se retiró a continuación y el residuo se lavó dos veces con hexano. Como resultado, se obtuvo un componente de catalizador sólido (iv).

[Ejemplo de Preparación 14] (Preparación del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v))

5 En un reactor de 300 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron todo el componente de catalizador sólido (iv) preparado en el Ejemplo de Preparación 13 anterior y hexano de modo que el volumen total fuera de 50 ml. Después de que el sistema se enfriara a 10 °C, se cargaron 5,78 mmol de triisobutilaluminio. Después de que el sistema se cerrara herméticamente, se inició el suministro de etileno. Con el aumento de la temperatura en el sistema, se llevó a cabo la prepolimerización con etileno en una cantidad que pudiera producir 3 g de polietileno en 3,5 horas por gramo de componente sólido mientras se ajustaba la temperatura en el sistema de 32 °C a 35 °C. A continuación, el sistema se purgó con nitrógeno, se retiró el sobrenadante, y el residuo se lavó dos veces con hexano. Como resultado, se obtuvo un componente de catalizador sólido prepolimerizado (v).

[Ejemplo de Preparación 15] (Preparación del componente de catalizador sólido (vi))

15 En 154 l de tolueno, se suspendieron 10 kg de sílice secada a 250 °C durante 10 horas, y la suspensión se enfrió a 0 °C. A esta suspensión, se añadieron gota a gota 50,5 l de una solución en tolueno de metilaluminoxano (Al = 1,52 mol/l) en 1 hora. Durante este proceso, la temperatura del sistema se mantuvo en el intervalo de 0 °C a 5 °C. La reacción se lleva a cabo posteriormente durante 30 minutos a 0 °C, y la temperatura se elevó a 95 °C en 1,5 horas, y la reacción se llevó a cabo durante 4 horas a esa temperatura. A continuación se disminuyó la temperatura a 60 °C, y se retiró el sobrenadante por decantación. El componente sólido obtenido como tal se lavó dos veces con tolueno y se suspendió de nuevo en 100 l de tolueno para obtener un total de 160 l de la suspensión.

20 A partir de la suspensión resultante, se recogieron 4,54 g de suspensión en forma de un componente sólido. A esta suspensión, se añadieron gota a gota 60,0 ml de una solución en tolueno de dicloruro de etilenbis(1-indenil) circonio (Zr = 28,7 mmol/l) a temperatura ambiente en 30 minutos, seguido de reacción a temperatura ambiente durante 1 hora. El sobrenadante se retiró a continuación y el residuo se lavó dos veces con hexano. Como resultado, se obtuvo un componente de catalizador sólido (vi).

[Ejemplo de Preparación 16] (Preparación del componente de catalizador sólido prepolimerizado (vii))

30 Al componente de catalizador sólido prepolimerizado (ii) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, se añadieron 0,01 g de Chemistat 2500 (amidas alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) por gramo del componente (ii), seguido de reacción durante 4 horas a 35 °C. El componente de catalizador sólido obtenido se filtró y se secó a temperatura ambiente y a presión reducida. Como resultado, se obtuvo un componente de catalizador sólido prepolimerizado (vii).

[Ejemplo de Preparación 17] (Preparación de la composición de agente antiestático 11)

40 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 5,00 ml de una solución en tolueno (88,19 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 1,69 ml de una solución en tolueno (130,17 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 56,30 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 11 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de triisobutilaluminio.

45 [Ejemplo de Preparación 18] (Preparación de la composición de agente antiestático 12)

50 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 5,00 ml de una solución en tolueno (88,19 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 2,26 ml de una solución en tolueno (130,17 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 55,73 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 12 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Chemistat 2500 y 4,67 mg de triisobutilaluminio.

[Ejemplo de Preparación 19] (Preparación de la composición de agente antiestático 13)

55 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 6,20 ml de una solución en tolueno (88,19 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 1,92 ml de una solución en tolueno (142,22 mg/ml) de hidruro de diisobutilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 69,99 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 13 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de hidruro de diisobutilaluminio.

[Ejemplo de Preparación 20] (Preparación de la composición de agente antiestático 14)

65 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 4,00 ml de una solución en tolueno (88,19 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa

como el componente (B), y se añadieron a esto 3,10 ml de una solución en tolueno (142,22 mg/ml) de hidruro de diisobutilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 43,29 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 14 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Chemistat 2500 y 8,75 mg de hidruro de diisobutilaluminio.

5

[Ejemplo de Preparación 21] (Preparación de la composición de agente antiestático 15)

En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 5,50 ml de una solución en tolueno (88,19 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 2,82 ml de una solución en tolueno (142,22 mg/ml) de hidruro de diisobutilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 60,98 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 15 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Chemistat 2500 y 5,78 mg de hidruro de diisobutilaluminio.

10

15 [Ejemplo de Preparación 22] (Preparación de la composición de agente antiestático 16)

En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 5,80 ml de una solución en tolueno (88,19 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 2,24 ml de una solución en tolueno (114,17 mg/ml) de trietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 65,03 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 16 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de trietilaluminio.

20

[Ejemplo de Preparación 23] (Preparación de la composición de agente antiestático 17)

25

En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 5,50 ml de una solución en tolueno (88,19 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 2,83 ml de una solución en tolueno (114,17 mg/ml) de trietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 60,96 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 17 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Chemistat 2500 y 4,67 mg de trietilaluminio.

30

[Ejemplo de Preparación 24] (Preparación de la composición de agente antiestático 18)

En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 6,40 ml de una solución en tolueno (88,19 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 1,00 ml de una solución en tolueno (282,49 mg/ml) de tri-normal-hexilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 73,23 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 18 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,5 mg de tri-normal-hexilaluminio.

35

40

[Ejemplo de Preparación 25] (Preparación de la composición de agente antiestático 19)

En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 24,20 ml de una solución en tolueno (14 mg/ml) de AMIET 105 (polioxi-etilencocoalquil amina fabricada por Kao Corporation) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 1,30 ml de una solución en tolueno (130,17 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 22,90 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 19 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de AMIET 105 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

45

50

[Ejemplo de Preparación 26] (Preparación de la composición de agente antiestático 20)

En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 24,50 ml de una solución en tolueno (40 mg/ml) de EPAN 720 (copolímero en bloque de polioxi-etileno y polioxi-propileno, fabricado por Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 1,88 ml de una solución en tolueno (130,17 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 43,62 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 20 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 14,00 mg de EPAN 720 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

55

60 [Ejemplo de Preparación 27] (Preparación de la composición de agente antiestático 21)

En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 3,90 ml de una solución en tolueno (40 mg/ml) de EMULGEN 108 (polioxi-etileno lauril éter, fabricado por Kao Corporation) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 0,60 ml de una solución en tolueno (130,17 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 17,79 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 21 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00

65

mg de EMULGEN 108 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo de Preparación 28] (Preparación de la composición de agente antiestático 22)

- 5 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 3,00 ml de una solución en tolueno (40 mg/ml) de Electro-stripper EA (lauril dietanolamina fabricada por Kao Corporation) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 0,92 ml de una solución en tolueno (130,17 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 13,22 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 22 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Electro-stripper EA y 7,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo de Preparación 29] (Preparación de la composición de agente antiestático 23)

- 15 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 24,20 ml de una solución en tolueno (14 mg/ml) de Electro-stripper EA7 (éster de caprilo de polioxietilenaaurilamina fabricado por Kao Corporation) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 1,30 ml de una solución en tolueno (130,17 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 22,90 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 23 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Electro-stripper EA7 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo de Preparación 30] (Preparación de la composición de agente antiestático 24)

- 25 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 10,00 ml de una solución en tolueno (40 mg/ml) de Costelan AS100 (ácido poliaminopoliol alquilalilsulfónico fabricado por Costenoble GmbH) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 1,54 ml de una solución en tolueno (130,17 mg/ml) de etóxido de dietilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 45,61 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 24 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Costelan AS100 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

- 30 [Ejemplo de Preparación 31] (Preparación de la composición de agente antiestático 25)

- 35 En un matraz Erlenmeyer de 100 ml purgado a fondo con nitrógeno, se cargaron 10,00 ml de una solución en tolueno (40 mg/ml) de Costelan AS100 (ácido poliaminopoliol alquilalilsulfónico fabricado por Costenoble GmbH) que actúa como el componente (B), y se añadieron a esto 0,71 ml de una solución en tolueno (282,49 mg/ml) de tri-normal-hexilaluminio que actúa como el componente (C). A esto, se añadieron 46,43 ml de tolueno para preparar la composición de agente antiestático 25 en forma de una solución. En 1 ml de esta solución, estaban contenidos 7,00 mg de Costelan AS100 y 3,50 mg de tri-normal-hexilaluminio.

[Ejemplo Comparativo 7-1]

40

Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

- 45 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,27 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 6,03 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. Se encontró adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

55

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 24,50 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo Comparativo 7-2]

- 60 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

- 65 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 6,03 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) (A)

preparado en el Ejemplo de Preparación 1 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 36,9 g del polímero.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 24,50 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo 14-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,27 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 3,5 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 24,50 mg de Chemistat 2500 y 12,25 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 14-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 3,5 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 1 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 81,3 g del polímero. La relación de actividad fue de un 220 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 7-2.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 24,50 mg de Chemistat 2500 y 12,25 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 15-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,25 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 3,5 ml de la composición de agente antiestático 12 preparada en el Ejemplo de Preparación 18 y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 24,50 mg de Chemistat 2500 y 16,35 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 15-2]

5

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 3,5 ml de la composición de agente antiestático 12 preparada en el Ejemplo de Preparación 18 y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 1 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 81,1 g del polímero. La relación de actividad fue de un 220 % (con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 7-2).

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 24,50 mg de Chemistat 2500 y 16,35 mg de etóxido de dietilaluminio.

20

[Ejemplo Comparativo 8-1]

Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

25

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 6,90 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. Se encontró adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500.

40

[Ejemplo Comparativo 8-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 6,90 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 1 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 25,6 g del polímero.

55

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo 16]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

60

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,28 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la

65

temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 4 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

10 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500 y 14,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 17-1]

15 Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

20 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,30 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 4 ml de la composición de agente antiestático 12 preparada en el Ejemplo de Preparación 18 y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

30 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500 y 18,68 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 17-2]

35 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

40 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 4 ml de la composición de agente antiestático 12 preparada en el Ejemplo de Preparación 18 y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 1 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 61,2 g del polímero. La relación de actividad fue de un 239 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 8-2.

50 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500 y 18,68 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 18-1]

55 Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

60 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 4 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el

aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

5 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500 y 14,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 18-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

10 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 4 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 1 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A 15 continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 20 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 85,3 g del polímero. La relación de actividad fue de un 333 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 8-2.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500 y 14,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

25 [Ejemplo Comparativo 9]

Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

30 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 5 ml de 1-hexeno y 0,24 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 1,72 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) 35 que actúa como el componente (B) y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 14, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la 40 autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500.

45 [Ejemplo Comparativo 10-1]

Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

50 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 5 ml de 1-hexeno y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 14, y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 1,72 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,15 g del 55 componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 14, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna 60 adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500.

65

[Ejemplo Comparativo 10-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

5 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 5 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1,72 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 14 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 38,5 g del polímero.

15

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo 19]

20 Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

25 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 5 ml de 1-hexeno y 0,28 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 1 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 14, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

35

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 20-1]

40

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

45 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 5 ml de 1-hexeno y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 14, y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 1 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 14, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

55

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

60 [Ejemplo 20-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

65 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 5 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml

de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 14 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 59,3 g del polímero. La relación de actividad fue de un 154 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 10-2.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 21]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 5 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 12 preparada en el Ejemplo de Preparación 18 y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 14 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 44,0 g del polímero. La relación de actividad fue de un 114 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 10-2.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 4,67 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo Comparativo 11-1]

Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 5,17 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,14 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 21,00 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo Comparativo 11-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 5,17 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,14 g del componente de catalizador sólido (i) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 1 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 89,7 g del polímero.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 21,00 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo 22-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

5 <Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

10 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 0,08 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 3 ml de la composición de agente antiestático 12 preparada en el Ejemplo de Preparación 18 y 0,14 g del componente de catalizador sólido (i) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 1, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

20 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 21,00 mg de Chemistat 2500 y 14,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 22-2]

25 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

30 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 3 ml de la composición de agente antiestático 12 preparada en el Ejemplo de Preparación 18 y 0,14 g del componente de catalizador sólido (i) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 1 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 103,2 g del polímero. La relación de actividad fue de un 115 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 11-2.

35 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 21,00 mg de Chemistat 2500 y 14,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

40 [Ejemplo Comparativo 12-1]

Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

45 <Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

50 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 0,30 g del componente de catalizador sólido prepolymerizado (v) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 14, y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 3,45 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolymerizado (v) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 14, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

55 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 14,00 mg de Chemistat 2500.

60 [Ejemplo Comparativo 12-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

65 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 3,45 ml de una solución en

tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 14 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 38,4 g del polímero.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 14,00 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo 23-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 0,30 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 14, y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 2 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 14, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 14,00 mg de Chemistat 2500 y 7,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 23-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 2 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,15 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (v) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 14 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 85,5 g del polímero. La relación de actividad fue de un 223 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 12-2.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 14,00 mg de Chemistat 2500 y 7,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo Comparativo 13-1]

Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 5 ml de 1-hexeno y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 15, y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 6,90 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 15, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. Se encontró adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo Comparativo 13-2]

5 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 5 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 6,90 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 15 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 68,1 g del polímero.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500.

20 [Ejemplo Comparativo 14]

Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

25 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 5 ml de 1-hexeno y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 15, y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 10,34 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 15, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. Se encontró adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 42,00 mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo 24-1]

40

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

45 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 5 ml de 1-hexeno y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 15, y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 4 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 15, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500 y 14,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

60 [Ejemplo 24-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

65 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 5 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 4 ml

de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 15 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 117,2 g del polímero. La relación de actividad fue de un 172 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 13-2.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500 y 14,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 25-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 5 ml de 1-hexeno y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 15, y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 4 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 18 y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 15, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500 y 18,68 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 25-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 5 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 4 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 18 y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 15 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 91,0 g del polímero. La relación de actividad fue de un 134 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 13-2.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 28,00 mg de Chemistat 2500 y 18,68 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 26-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 5 ml de 1-hexeno y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 15, y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 2 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 15, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de

la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 14,00 mg de Chemistat 2500 y 7,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

5 [Ejemplo 26-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

10 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 5 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 2 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,15 g del componente de catalizador sólido (vi) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 15 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C.

15 A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. Como resultado, se obtuvieron 173,2 g del polímero. La relación de actividad fue de un 254 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 13-2.

20 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 14,00 mg de Chemistat 2500 y 7,00 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo Comparativo 15-1]

25 Caso de la adición de solamente el componente (B) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

30 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,27 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. A continuación se añadieron 1,72 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,43 g del componente de catalizador sólido (iii) ((A)-b) preparado en el

35 Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

40 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00, mg de Chemistat 2500.

[Ejemplo Comparativo 15-2]

45 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1,72

50 ml de una solución en tolueno (4,06 mg/ml) de Chemistat 2500 (amida alifática superior fabricada por Sanyo Chemicals Industries, Ltd.) que actúa como el componente (B) y 0,41 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el

55 sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 92 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 13-2.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500.

60 [Ejemplo 27-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

65

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,28 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasaron aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 1 ml de la composición de agente antiestático 13 preparada en el Ejemplo de Preparación 19 y 0,40 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-b), y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de hidruro de diisobutilaluminio.

15 [Ejemplo 27-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 13 preparada en el Ejemplo de Preparación 19 y 0,32 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 117 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 15-2.

30 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de hidruro de diisobutilaluminio.

[Ejemplo 28-1]

35 Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,27 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasaron aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 1 ml de la composición de agente antiestático 15 preparada en el Ejemplo de Preparación 21 y 0,43 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-b), y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

50 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 5,78 mg de hidruro de diisobutilaluminio.

[Ejemplo 28-2]

55 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 15 preparada en el Ejemplo de Preparación 21 y 0,42 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 117 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 15-2.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 5,78 mg de hidruro de diisobutilaluminio.

[Ejemplo 29-1]

5

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

10 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,33 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 1 ml de la composición de agente antiestático 16 preparada en el Ejemplo de Preparación 22 y 0,46 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-b), y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de trietilaluminio.

25 [Ejemplo 29-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

30 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 16 preparada en el Ejemplo de Preparación 22 y 0,42 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 113 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 15-2.

40 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de trietilaluminio.

[Ejemplo 30-1]

45 Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

50 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,25 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 1 ml de la composición de agente antiestático 17 preparada en el Ejemplo de Preparación 23 y 0,42 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

60

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 4,67 mg de trietilaluminio.

[Ejemplo 30-2]

65

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 16 preparada en el Ejemplo de Preparación 22 y 0,43 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 112 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 15-2.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 4,67 mg de trietilaluminio.

[Ejemplo 31-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,30 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 1 ml de la composición de agente antiestático 14 preparada en el Ejemplo de Preparación 20 y 0,40 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-b), y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 8,75 mg de hidruro de diisobutilaluminio.

[Ejemplo 31-2]

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 14 preparada en el Ejemplo de Preparación 20 y 0,45 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 113 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 15-2.

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 8,75 mg de hidruro de diisobutilaluminio.

[Ejemplo 32-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,30 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a) preparado en el Ejemplo de Preparación 2, y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 1 ml de la composición de agente antiestático 18 preparada en el Ejemplo de Preparación 24 y 0,40 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-b), y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno

continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

5 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de tri-normal-hexilaluminio.

[Ejemplo 32-2]

10 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

15 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 18 preparada en el Ejemplo de Preparación 24 y 0,43 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 133 % con respecto a un 100 % en el Ejemplo Comparativo 15-2.

25 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de tri-normal-hexilaluminio.

[Ejemplo 33-1]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

30 <Método de polimerización (1): Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave>

35 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, se cargaron 20 ml de 1-hexeno y 0,30 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) ((A)-a), y la temperatura se elevó a 55 °C. Pasan aproximadamente 10 minutos hasta que la temperatura alcanza 55 °C después de la adición de ((A)-a). A continuación se añadieron 1 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,40 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (vii) ((A)-b) preparado en el Ejemplo de Preparación 16, y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó, se retiró el polímero, y se observó el aspecto de la autoclave después de la polimerización. No se encontró ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

45 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo 33-2]

50 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

55 En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 11 preparada en el Ejemplo de Preparación 17 y 0,35 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (vii) (A) preparado en el Ejemplo de Preparación 16 y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 129 % con respecto a un 100 % en el caso en el que no se usó componente (C).

65 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Chemistat 2500 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

[Ejemplo Comparativo 16]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

5 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 19 preparada en el Ejemplo de Preparación 25 y 0,43 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 91 % con respecto a un 100 % en el caso en el que no se usó componente (C).

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de AMIET 105 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

20 [Ejemplo Comparativo 17]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

25 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 20 preparada en el Ejemplo de Preparación 26 y 0,45 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 95 % con respecto a un 100 % en el caso en el que no se usó componente (C).

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 14,00 mg de EPAN 720 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

40 [Ejemplo Comparativo 18]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

45 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 21 preparada en el Ejemplo de Preparación 27 y 0,48 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 85 % con respecto a un 100 % en el caso en el que no se usó componente (C).

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de EMULGEN 108 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

60 [Ejemplo Comparativo 19]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

65 <Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 22 preparada en el Ejemplo de Preparación 28 y 0,47 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 78 % con respecto a un 100 % en el caso en el que no se usó componente (C).

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Electro-stripper EA y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

15 [Ejemplo Comparativo 20]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 23 preparada en el Ejemplo de Preparación 29 y 0,40 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 94 % con respecto a un 100 % en el caso en el que no se usó componente (C).

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Electro-stripper EA7 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

35 [Ejemplo Comparativo 21]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 24 preparada en el Ejemplo de Preparación 30 y 0,45 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 92 % con respecto a un 100 % en el caso en el que no se usó componente (C).

Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Costelan AS100 y 3,50 mg de etóxido de dietilaluminio.

55 [Ejemplo Comparativo 22]

Caso de la adición de una solución mixta de los componentes (B) y (C) durante la polimerización

<Método de polimerización (2): Evaluación de la actividad de polimerización>

En una autoclave de acero inoxidable de 1000 ml purgada a fondo con nitrógeno, se cargaron 500 ml de n-heptano, el sistema se purgó con etileno, y se añadieron 20 ml de 1-hexeno y 0,06 ml (0,06 mmol) de triisobutilaluminio a 1 mol/l. Después de que la mezcla se mantuviera a temperatura ambiente durante 5 minutos, se añadieron a esto 1 ml de la composición de agente antiestático 25 preparada en el Ejemplo de Preparación 31 y 0,53 g del componente de catalizador sólido prepolimerizado (iii) (A) y la temperatura del sistema se elevó a 73 °C. A continuación se introdujo etileno para iniciar la polimerización. Mientras se suministraba etileno continuamente de modo que la presión se

mantuviera a 8,0 kg/cm²-G, se llevó a cabo la polimerización durante 90 minutos. Después de la finalización de la polimerización, el sistema se despresurizó y el polímero se filtró, se lavó, y se secó al vacío a 80 °C durante 12 horas. La relación de actividad del polímero obtenida fue de un 96 % con respecto a un 100 % en el caso en el que no se usó componente (C).

5 Se debería observar que en este sistema de autoclave, estaban presentes 7,00 mg de Costelan AS100 y 3,50 mg de tri-normal-hexilaluminio.

10 La Tabla 1 muestra el resumen de la evaluación del aspecto de la pared de la autoclave evaluado a través del método de polimerización (1) en los Ejemplos 1-1 a 9-1 y en los Ejemplos Comparativos 1, 2-1, y 3-1.

La Tabla 2 muestra el resumen de la evaluación de la actividad de polimerización evaluada a través del método de polimerización (2) en los Ejemplos 1-2 a 9-2 y en los Ejemplos Comparativos 2-2 y 3-2.

15 La Tabla 3 muestra el resumen de la evaluación del aspecto de la pared de la autoclave evaluado a través del método de polimerización (1) en los Ejemplos 10-1 a 12-1 y en el Ejemplo Comparativo 4-1.

20 La Tabla 4 muestra el resumen de la evaluación de la actividad de polimerización evaluada a través del método de polimerización (2) en los Ejemplos 10-2 a 12-2 y en el Ejemplo Comparativo 4-2.

La Tabla 5 muestra el resumen de la evaluación de la operabilidad para la polimerización en fase gaseosa en el Ejemplo 13 y en los Ejemplos Comparativos 5 y 6.

25 La Tabla 6 muestra el resumen de la evaluación del aspecto de la pared de la autoclave evaluado a través del método de polimerización (1) en los Ejemplos 14-1 a 26-1 y en los Ejemplos Comparativos 7-1 a 14.

La Tabla 7 muestra el resumen de la evaluación de la actividad de polimerización evaluada a través del método de polimerización (2) en los Ejemplos 14-2 a 26-2 y en los Ejemplos Comparativos 7-2 a 13-2.

30 La Tabla 8 muestra el resumen de la evaluación del aspecto de la pared de la autoclave evaluado a través del método de polimerización (1) en los Ejemplos 27-1 a 33-1 y en el Ejemplo Comparativo 15-1.

La Tabla 9 muestra el resumen de la evaluación de la actividad de polimerización evaluada a través del método de polimerización (2) en los Ejemplos 27-2 a 33-2 y en el Ejemplo Comparativo 15-2.

35 La Tabla 10 muestra el resumen de la evaluación de la actividad de polimerización evaluada a través del método de polimerización (2) en los Ejemplos Comparativos 16 a 22.

[Tabla 1]

Tabla 1 Método de polimerización (1) Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave

| | Catalizador (A-a) g | Catalizador (A-b) g | Componente (B) | Componente (C) | Componentes (B) + (C) | | Solución mixta de (B) y (C) | | |
|-------------------------|---------------------|---------------------|----------------|----------------------------|-----------------------|----------------|-----------------------------|----------------|----------------|
| | | | | | Método de carga | Componente (B) | Componente (C) | Componente (B) | Componente (C) |
| Ejemplo 1-1 | 0,58 | 0,61 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 9,0 | 6,0 | 9,0 | 6,0 |
| Ejemplo Comparativo 1 | 0,64 | 0,61 | Ninguno | Ninguno | - | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ejemplo Comparativo 2-1 | 0,62 | 0,68 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ejemplo 2-1 | 0,65 | 0,68 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 9,0 | 3,0 | 9,0 | 3,0 |
| Ejemplo 3-1 | 0,59 | 0,58 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 9,0 | 9,0 | 9,0 | 9,0 |
| Ejemplo 4-1 | 0,60 | 0,60 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 9,0 | 1,5 | 9,0 | 1,5 |
| Ejemplo 5-1 | 0,60 | 0,60 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 9,0 | 10,5 | 9,0 | 10,5 |
| Ejemplo 6-1 | 0,60 | 0,60 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 9,0 | 12,0 | 9,0 | 12,0 |
| Ejemplo 7-1 | 0,60 | 0,60 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 9,0 | 18,0 | 9,0 | 18,0 |
| Ejemplo 8-1 | 0,60 | 0,60 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 12,0 | 6,0 | 12,0 | 6,0 |
| Ejemplo Comparativo 3-1 | 0,68 | 0,54 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ejemplo 9-1 | 0,60 | 0,60 | Chemistat 2500 | iBu ₃ Al *2 | Método (1) *3 | 9,0 | 12,0 | 9,0 | 12,0 |

| | Cantidad cargada separadamente | | Relación de mezcla de (B) + (C) | | Adhesión a la pared *6 | Componente (C)/(B) (Relación molar) |
|-------------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------------------------|
| | Componente (B) mg | Componente (C) mg | Componente (B) mg | Componente (C) mg | | |
| Ejemplo 1-1 | 0,0 | 0,0 | 9,0 | 6,0 | A | 1,47 |
| Ejemplo Comparativo 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | C | - |
| Ejemplo Comparativo 2-1 | 9,0 | 0,0 | 9,0 | 0,0 | B | - |
| Ejemplo 2-1 | 0,0 | 0,0 | 9,0 | 3,0 | A | 0,73 |
| Ejemplo 3-1 | 0,0 | 0,0 | 9,0 | 9,0 | A | 2,20 |
| Ejemplo 4-1 | 0,0 | 0,0 | 9,0 | 1,5 | A | 0,37 |
| Ejemplo 5-1 | 0,0 | 0,0 | 9,0 | 10,5 | A | 2,57 |
| Ejemplo 6-1 | 0,0 | 0,0 | 9,0 | 12,0 | A | 2,94 |
| Ejemplo 7-1 | 0,0 | 0,0 | 9,0 | 18,0 | A | 4,41 |
| Ejemplo 8-1 | 0,0 | 0,0 | 12,0 | 6,0 | A | 1,10 |
| Ejemplo Comparativo 3-1 | 24,0 | 0,0 | 24,0 | 0,0 | A | - |
| Ejemplo 9-1 | 0,0 | 0,0 | 9,0 | 12,0 | A | 1,93 |

*1: Et₂Al(OEt) = Etóxido de dietilaluminio.

*2: iBu₃Al = Triisobutilaluminio.

*3: Método (1) = Los componentes (B) y (C) se mezclaron previamente y se cargaron en el recipiente de polimerización.

*6: A: No se observó ninguna adhesión del polímero a la pared de la autoclave.

B: Se observó una ligera adhesión del polímero a la pared de la autoclave.

C: Se observó adhesión del polímero a la pared de la autoclave.

[Tabla 2]
Tabla 2 Método de polimerización (2) Evaluación de la actividad de la polimerización

| Ejemplo | Catalizador (A) g | Componente (B) | Componente (C) | (B)+(C) | | Cantidad cargada de la mezcla (B) + (C) | | Cantidad cargada separadamente | | Relación de mezcla de (B) + (C) (en el recipiente de polimerización) | | Rendimiento g | Kilome traje g-PE/g- cat | Componente (C)/(B) relación molar |
|-------------------------|-------------------|----------------|----------------------------|-----------------|--------|---|-------------------|--------------------------------|-------------------|--|-------------------|---------------|--------------------------|-----------------------------------|
| | | | | Método de carga | Método | Componente (B) mg | Componente (C) mg | Componente (B) mg | Componente (C) mg | Componente (B) mg | Componente (C) mg | | | |
| Ejemplo 1-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 5,25 | 3,50 | 0 | 0 | 5,25 | 3,50 | 152,5 | 381 | 1,47 | |
| Ejemplo Comparativo 2-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 0 | 0 | 5,25 | - | 5,25 | 0,00 | 129,6 | 324 | 0,00 | |
| Ejemplo 2-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 5,25 | 1,75 | 0 | 0 | 5,25 | 1,75 | 146,5 | 366 | 0,73 | |
| Ejemplo 3-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 5,25 | 5,25 | 0 | 0 | 5,25 | 5,25 | 142,5 | 356 | 2,20 | |
| Ejemplo 4-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 5,25 | 0,88 | 0 | 0 | 5,25 | 0,88 | 141,2 | 353 | 0,37 | |
| Ejemplo 5-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 5,25 | 6,13 | 0 | 0 | 5,25 | 6,13 | 122,4 | 306 | 2,57 | |
| Ejemplo 6-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 5,25 | 7,00 | 0 | 0 | 5,25 | 7,00 | 110,6 | 277 | 2,94 | |
| Ejemplo 7-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 5,25 | 10,50 | 0 | 0 | 5,25 | 10,50 | 108,0 | 270 | 4,41 | |
| Ejemplo 8-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 | 0 | 0 | 7,00 | 3,50 | 138,0 | 345 | 1,10 | |
| Ejemplo Comparativo 3-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 0 | 0 | 14,00 | 0 | 14,00 | 0,00 | 90,4 | 226 | - | |
| Ejemplo 9-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | iBu ₃ Al *2 | Método (1) *3 | 5,25 | 7,00 | 0 | 0 | 5,25 | 7,00 | 178,2 | 446 | 1,93 | |

*1: Et₂Al(OEt) = Etóxido de dietilaluminio.

*2: iBu₃Al = Triisobutilaluminio

*3: Método (1) = Los componentes (B) y (C) se mezclaron previamente y se cargaron en el recipiente de polimerización.

[Tabla 3]

Tabla 3 Método de polimerización (1) Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave

| | Catalizador (A-a) g | Catalizador (A-b) g | Componente (B) | Componente (C) | Componentes (B)+(C) | | Solución mixta de (B) y (C) | |
|----------------------------|------------------------|------------------------|----------------|----------------------------|---------------------|---------------|-----------------------------|----------------------|
| | | | | | Método de carga | Método (1) *3 | Componente (B) mg | Componente (C) mg |
| Ejemplo 10-1 | 0,65 | 0,68 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 9,0 | 3,0 | |
| Ejemplo 11-1 | - | 0,60 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (2) *4 | 3,9 | 3,0 | |
| Ejemplo de Referencia 12-1 | - | 0,60 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (3) *5 | 0,0 | 0,0 | |
| Ejemplo Comparativo 4-1 | 0,60 | 0,60 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 0,0 | 0,0 | |

| | Cantidad cargada separadamente | | Relación de mezcla de (B) + (C) | | Adhesión a la pared *6 | Componente (C)/(B) (Relación molar) |
|----------------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|------------------------|--|
| | Componente (B) mg | Componente (C) mg | Componente (B) mg | Componente (C) mg | | |
| Ejemplo 10-1 | 0,0 | 0,0 | 9,0 | 3,0 | A | 0,73 |
| Ejemplo 11-1 | 5,1 | 0,0 | 9,0 | 3,0 | A | 0,73 |
| Ejemplo de Referencia 12-1 | 9,0 | 3,0 | 9,0 | 3,0 | A | 0,73 |
| Ejemplo Comparativo 4-1 | 9,0 | 0,0 | 9,0 | 0,0 | B | - |

*1: Et₂Al(OEt) = Etóxido de dietilaluminio

*3: Método (1) = Los componentes (B) y (C) se mezclaron previamente y se cargaron en el recipiente de polimerización.

*4: Método (2) = Una premezcla de (B) y (C) y componente separado (B) se cargaron secuencialmente en el recipiente de polimerización.

*5: Método (3) = Los componentes (B) y (C) se cargaron separadamente y secuencialmente en el recipiente de polimerización.

*6: A: No se observó ninguna adhesión del polímero a la pared de la autoclave.

B: Se observó una ligera adhesión del polímero a la pared de la autoclave.

C: Se observó adhesión del polímero a la pared de la autoclave.

[Tabla 4]

Tabla 4 Método de polimerización (2) Evaluación de la actividad de la polimerización (2)

| Ejemplo | Catalizador (A) g | Componente (B) | Componente (C) | (B)+(C) | | Cantidad cargada de la mezcla (B) + (C) | | Cantidad cargada separadamente | | Relación de mezcla de (B) + (C) (en el recipiente de polimerización) | | | | Rendimiento g | Kilome traje g-PE/g-cat | Componente (C)/(B) relación molar |
|----------------------------|-------------------|----------------|----------------------------|-----------------|--------|---|-------------------|--------------------------------|-------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------------|-----------------------------------|
| | | | | Método de carga | Método | Componente (B) mg | Componente (C) mg | Componente (B) mg | Componente (C) mg | Componente (B) mg | Componente (C) mg | Componente (B) mg | Componente (C) mg | | | |
| Ejemplo 10-2 | 0,43 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 5,25 | 1,75 | 0 | 0 | 5,25 | 1,75 | 147,1 | 341 | 0,73 | | | |
| Ejemplo 11-2 | 0,37 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (2) *4 | 2,27 | 1,75 | 2,98 | 0 | 5,25 | 1,75 | 119,2 | 323 | 0,73 | | | |
| Ejemplo de Referencia 12-2 | 0,36 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (3) *5 | 0 | 0 | 5,25 | 1,75 | 5,25 | 1,75 | 104,4 | 287 | 0,73 | | | |
| Ejemplo Comparativo 4-2 | 0,40 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 0 | 0 | 5,25 | 0 | 5,25 | 0,00 | 115,8 | 287 | - | | | |

*1: Et₂Al(OEt) = Etóxido de dietilaluminio

*3: Método (1) = Los componentes (B) y (C) se mezclaron previamente y se cargaron en el recipiente de polimerización.

*4: Método (2) = Una premezcla de (B) y (C) y componente separado (B) se cargaron secuencialmente en el recipiente de polimerización.

*5: Método (3) = Los componentes (B) y (C) se cargaron separadamente y secuencialmente en el recipiente de polimerización.

[Tabla 5]

Tabla 5 Evaluación de la operabilidad mediante polimerización en fase gaseosa

| | Componente (B) | Componente (C) | Carga en el sistema de polimerización como mezcla α *7 | | Carga separadamente en el sistema de polimerización | | Cantidad total cargada *8 | |
|-----------------------|----------------|----------------------------|---|----------------|---|----------------|---------------------------|----------------|
| | | | Componente (B) | Componente (C) | Componente (B) | Componente (C) | Componente (B) | Componente (C) |
| | | | Concentración de suministro (vs. tasa de producción) ppm | | | | | |
| Ejemplo 13 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | 9 | 7 | 21 | 30 | 7 | |
| Ejemplo Comparativo 5 | Chemistat 2500 | - | 0 | 0 | 43 | 43 | 0 | |
| Ejemplo Comparativo 6 | Chemistat 2500 | - | 0 | 0 | 38 | 38 | 0 | |

| | Kilometraje | Operabilidad estable *9 |
|-----------------------|---------------------|-------------------------|
| | (g-PE/g-cat.h-MPaG) | |
| Ejemplo 13 | 578 | A |
| Ejemplo Comparativo 5 | 510 | A |
| Ejemplo Comparativo 6 | 536 | C |

*1: Et₂Al(OEt) = Etóxido de dietilaluminio

*7: Solución mixta α = Mezcla 9:7 (peso) de Chemistat 2500 (componente (B)) y etóxido de dietilaluminio (componente (C)).

*8: Cantidad total cargada = Cantidad total de Chemistat cargada como mezcla A y Chemistat cargada separadamente.

*9: A = Se consiguió una operación estable.

C = No se consiguió una operación estable.

[Tabla 6]
Tabla 6 Método de polimerización (1) Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave

| | Catalizador (A-a) | | Catalizador (A-b) | | Comonomero 1-hexeno ml | Componente (B) | Componente (C) | (B) + (C) | | Relación de mezcla (B) + (C) | | Adhesión a la pared *6 | Relación en peso (C)/(B) | Relación molar (C)/(B) |
|--------------------------|-------------------|------|-------------------|------|------------------------|----------------|---------------------------------------|-----------------|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| | Nombre | g | Nombre | g | | | | Método de carga | Componente (B) mg | Componente (C) mg | Componente (B) mg | | | |
| Ejemplo Comparativo 7-1 | (iii) | 0,27 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 24,50 | 0,00 | 0,00 | C | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 14-1 | (iii) | 0,28 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 24,50 | 12,25 | 0,50 | A | 0,50 | 1,10 |
| Ejemplo 15-1 | (iii) | 0,25 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 24,50 | 16,35 | 0,67 | A | 0,67 | 1,47 |
| Ejemplo Comparativo 8-1 | (i) | 0,08 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 28,00 | 0,00 | 0,00 | C | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 16 | (iii) | 0,28 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 28,00 | 14,00 | 0,50 | A | 0,50 | 1,10 |
| Ejemplo 17-1 | (iii) | 0,30 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 28,00 | 18,68 | 0,67 | A | 0,67 | 1,47 |
| Ejemplo 18-1 | (i) | 0,08 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 28,00 | 14,00 | 0,50 | A | 0,50 | 1,10 |
| Ejemplo Comparativo 9 | (iii) | 0,24 | (v) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 7,00 | 0,00 | 0,00 | A | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo Comparativo 10-1 | (v) | 0,15 | (v) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 7,00 | 0,00 | 0,00 | A | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 19 | (iii) | 0,28 | (v) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 | 0,50 | A | 0,50 | 1,10 |
| Ejemplo 20-1 | (v) | 0,15 | (v) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 | 0,50 | A | 0,50 | 1,10 |
| Ejemplo Comparativo 11-1 | (i) | 0,08 | (i) | 0,14 | 0 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 21,00 | 0,00 | 0,00 | A | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 22-1 | (i) | 0,08 | (i) | 0,14 | 0 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 21,00 | 14,00 | 0,67 | A | 0,67 | 1,47 |
| Ejemplo Comparativo 12-1 | (v) | 0,30 | (v) | 0,15 | 0 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 Ninguno | - | 14,00 | 0,00 | 0,00 | A | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 23-1 | (v) | 0,30 | (v) | 0,15 | 0 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 14,00 | 7,00 | 0,50 | A | 0,50 | 1,10 |

(continúa)

| | Catalizador (A-a) | | Catalizador (A-b) | | Comonómero 1-hexeno ml | Componente (B) | Componente (C) | (B) + (C) | | Relación de mezcla (B) + (C) | | Adhesión a la pared *6 | Relación en peso (C)/(B) | Relación molar (C)/(B) |
|--------------------------|-------------------|------|-------------------|------|------------------------|----------------|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------------------|------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| | Nombre | g | Nombre | g | | | | Método de carga | Componente (B) mg | Componente (C) mg | | | | |
| Ejemplo Comparativo 13-1 | (vi) | 0,15 | (vi) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 28,00 | 0,00 | 0,00 | C | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo Comparativo 14 | (vi) | 0,15 | (vi) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 42,00 | 0,00 | 0,00 | C | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 24-1 | (vi) | 0,15 | (vi) | 0,15 | 5 | Chemistat2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 28,00 | 14,00 | 0,50 | A | 0,50 | 1,10 |
| Ejemplo 25-1 | (vi) | 0,15 | (vi) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 28,00 | 18,68 | 0,67 | A | 0,67 | 1,47 |
| Ejemplo 26-1 | (vi) | 0,15 | (vi) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 14,00 | 7,00 | 0,50 | A | 0,50 | 1,10 |

*1: Et₂Al(OEt) = Etóxido de dietilaluminio

*3: Método (1) = Los componentes (B) y (C) se mezclaron previamente y se cargaron en el recipiente de polimerización.

*6: A: No se observó ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

B: Se observó una ligera adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

C: Se observó una considerable adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

[Tabla 7]
Tabla 7 Método de polimerización (2) Evaluación de la actividad de la polimerización

| Ejemplo Comparativo | Catalizador (A) | | Comonómero 1-hexeno ml | Componente (B) | Componente (C) | (B) + (C) | Relación de mezcla de (B) + (C) (en el recipiente de polimerización) | | Rendimiento g | Kilome traje g-PE /g-cat | Relación de actividad | Componente (C)/(B) | |
|--------------------------|-----------------|------|------------------------|----------------|----------------------------|---------------|--|-------------------|---------------|--------------------------|-----------------------|--------------------|----------------|
| | Nombre | g | | | | | Componente (B) mg | Componente (C) mg | | | | Relación de peso | Relación molar |
| Ejemplo Comparativo 7-2 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 24,50 | 0,00 | 36,9 | 492 | 100 % | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 14-2 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 24,50 | 12,25 | 81,3 | 1084 | 220 % | 0,50 | 1,10 |
| Ejemplo 15-2 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 24,50 | 16,35 | 81,1 | 1081 | 220 % | 0,67 | 1,47 |
| Ejemplo Comparativo 8-2 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 28,00 | 0,00 | 25,6 | 341 | 100 % | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 17-2 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 28,00 | 18,68 | 61,2 | 815 | 239 % | 0,67 | 1,47 |
| Ejemplo 18-2 | (i) | 0,08 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 28,00 | 14,00 | 85,3 | 1137 | 333 % | 0,50 | 1,10 |
| Ejemplo Comparativo 10-2 | (v) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 7,00 | 0,00 | 38,5 | 257 | 100 % | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 20-2 | (v) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 | 59,3 | 395 | 154 % | 0,50 | 1,10 |
| Ejemplo 21 | (v) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 7,00 | 4,67 | 44,0 | 293 | 114 % | 0,67 | 1,47 |
| Ejemplo Comparativo 11-2 | (i) | 0,14 | 0 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 21,00 | 0,00 | 89,7 | 664 | 100 % | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 22-2 | (i) | 0,14 | 0 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 21,00 | 14,00 | 103,2 | 764 | 115 % | 0,67 | 1,47 |
| Ejemplo Comparativo 12-2 | (v) | 0,15 | 0 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 14,00 | 0,00 | 38,4 | 256 | 100 % | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 23-2 | (v) | 0,15 | 0 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 14,00 | 7,00 | 85,5 | 570 | 223 % | 0,50 | 1,10 |
| Ejemplo Comparativo 13-2 | (vi) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 28,00 | 0,00 | 68,1 | 454 | 100 % | 0,00 | 0,00 |

(continúa)

| Ejemplo | Catalizador (A) | | Comonomero 1-hexeno ml | Componente (B) | Componente (C) | (B) + (C) | Relación de mezcla de (B) + (C) (en el recipiente de polimerización) | | Rendi miento | Kilome traje | Relación de actividad | Componente (C)/(B) | Componente (C)/(B) | |
|--------------|-----------------|------|---------------------------|-------------------|----------------------------|------------------|--|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|------|
| | Nombre | g | | | | | Componente (B) mg | Componente (C) mg | | | | | | |
| Ejemplo 24-2 | (vi) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 28,00 | 14,00 | 117,2 | g-PE /g-cat | 781 | 172 % | 0,50 | 1,10 |
| Ejemplo 25-2 | (vi) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 28,00 | 18,68 | 91,0 | | 607 | 134 % | 0,67 | 1,47 |
| Ejemplo 26-2 | (vi) | 0,15 | 5 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 14,00 | 7,00 | 173,2 | | 1155 | 254 % | 0,50 | 1,10 |

*1: Et₂Al(OEt) = Etóxido de dietilaluminio

*3: Método (1) = Los componentes (B) y (C) se mezclaron previamente y se cargaron en el recipiente de polimerización.

[Tabla 8]

Tabla 8 Método de polimerización (1) Evaluación del aspecto de la pared de la autoclave

| Ejemplo | Catalizador (A-a) | | Catalizador (A-b) | | Comonómero 1-hexeno ml | Componente (B) | Componente (C) | (B) + (C) | | Relación de mezcla (B) + (C) | | | Relación molar (C)/(B) |
|--------------------------|-------------------|------|-------------------|------|------------------------|----------------|----------------------------|-----------------|-------------------|------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| | Nombre | g | Nombre | g | | | | Método de carga | Componente (B) mg | Componente (C) mg | Adhesión a la pared *6 | Relación de peso (C)/(B) | |
| Ejemplo Comparativo 15-1 | (iii) | 0,27 | (iii) | 0,43 | 20 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 7,00 | 0,00 | B | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 27-1 | (iii) | 0,28 | (iii) | 0,40 | 20 | Chemistat 2500 | iBu ₂ AlH *10 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 | A | 0,50 | 1,01 |
| Ejemplo 28-1 | (iii) | 0,27 | (iii) | 0,43 | 20 | Chemistat 2500 | iBu ₂ AlH *10 | Método (1) *3 | 7,00 | 5,78 | A | 0,83 | 1,67 |
| Ejemplo 29-1 | (iii) | 0,33 | (iii) | 0,46 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₃ Al *11 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 | A | 0,50 | 1,26 |
| Ejemplo 30-1 | (iii) | 0,25 | (iii) | 0,42 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₃ Al *11 | Método (1) *3 | 7,00 | 4,67 | A | 0,67 | 1,68 |
| Ejemplo 31-1 | (iii) | 0,30 | (iii) | 0,40 | 20 | Chemistat 2500 | iBu ₂ AlH *10 | Método (1) *3 | 7,00 | 8,75 | A | 1,25 | 3,14 |
| Ejemplo 32-1 | (iii) | 0,30 | (iii) | 0,40 | 20 | Chemistat 2500 | nHex ₃ Al *12 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 | A | 0,50 | 0,51 |
| Ejemplo 33-1 | (iii) | 0,30 | (vii) | 0,40 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 | A | 0,50 | 0,51 |

*1: Et₂Al(OEt) = Etóxido de dietilaluminio

*3: Método (1) = Los componentes (B) y (C) se mezclaron previamente y se cargaron en el recipiente de polimerización.

*6: A: No se observó ninguna adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

B: Se observó una ligera adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

C: Se observó una considerable adhesión de polímeros a la pared de la autoclave o al impulsor.

*10: iBu₂AlH = Hidruro de diisobutilaluminio*11: Et₃Al = Trietilaluminio*12: nHex₃Al = Tri-normal-hexilaluminio

[Tabla 9]
Tabla 9 Método de polimerización (2) Evaluación de la actividad de la polimerización

| Ejemplo Comparativo | Catalizador (A) | | Comonomero 1-hexeno ml | Componente (B) | Componente (C) | (B) + (C) | Relación de mezcla (B) + (C) (en el recipiente de polimerización) | |
|--------------------------|-----------------|------|------------------------|----------------|----------------------------|---------------|---|----------------|
| | Nombre | g | | | | | Componente (B) | Componente (C) |
| Ejemplo Comparativo 15-2 | (iii) | 0,41 | 20 | Chemistat 2500 | Ninguno | - | 7,00 | 0,00 |
| Ejemplo 27-2 | (iii) | 0,32 | 20 | Chemistat 2500 | iBu ₂ AlH *10 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 |
| Ejemplo 28-2 | (iii) | 0,42 | 20 | Chemistat 2500 | iBu ₂ AlH *10 | Método (1) *3 | 7,00 | 5,78 |
| Ejemplo 29-2 | (iii) | 0,42 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₃ Al *11 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 |
| Ejemplo 30-2 | (iii) | 0,43 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₃ Al *11 | Método (1) *3 | 7,00 | 4,67 |
| Ejemplo 31-2 | (iii) | 0,45 | 20 | Chemistat 2500 | iBu ₂ AlH *10 | Método (1) *3 | 7,00 | 8,75 |
| Ejemplo 32-2 | (iii) | 0,43 | 20 | Chemistat 2500 | nHex ₃ Al *12 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 |
| Ejemplo 33-2 | (vii) | 0,35 | 20 | Chemistat 2500 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 | 7,00 | 3,50 |

| Ejemplo Comparativo | Relación de actividad | (C)/(B) | | (C)/(B) | |
|--------------------------|-----------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|
| | | Relación en peso | Relación molar | Relación molar | Relación molar |
| Ejemplo Comparativo 15-2 | 100 % *13 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Ejemplo 27-2 | 117 % *13 | 0,50 | 1,01 | 1,01 | 1,01 |
| Ejemplo 28-2 | 117 % *13 | 0,83 | 1,67 | 1,67 | 1,67 |
| Ejemplo 29-2 | 113 % *13 | 0,50 | 1,26 | 1,26 | 1,26 |
| Ejemplo 30-2 | 112 % *13 | 0,67 | 1,68 | 1,68 | 1,68 |
| Ejemplo 31-2 | 113 % *13 | 1,25 | 2,52 | 2,52 | 2,52 |
| Ejemplo 32-2 | 133 % *13 | 0,50 | 1,01 | 1,01 | 1,01 |
| Ejemplo 33-2 | 129 % *14 | 0,50 | 1,01 | 1,01 | 1,01 |

*1: Et₂Al(OEt) = Etóxido de dietilaluminio
 *3: Método (1) = Los componentes (B) y (C) se mezclaron previamente y se cargaron en el recipiente de polimerización.
 *10: iBu₂AlH = Hidruro de diisobutilaluminio
 *11: Et₃Al = Trietilaluminio
 *12: nHex₃Al = Tri-normal-hexilaluminio
 *13: Relación de actividad cuando la del Ejemplo Comparativo 15-2 es de un 100 %.
 *14: Relación de actividad cuando la actividad del ejemplo en el que no se usa componente (C) es de un 100 %.

[Tabla 10]

Tabla 10 Método de polimerización (2) Evaluación de la actividad de la polimerización

| | Catalizador (A) | | Comonomero 1-hexeno ml | Componente (B) | Componente (C) | (B) + (C) |
|------------------------|-----------------|------|------------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|
| | Nombre | g | | | | |
| Ejemplo Comparativo 16 | (iii) | 0,43 | 20 | AMIET105 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 |
| Ejemplo Comparativo 17 | (iii) | 0,45 | 20 | EPAN 720 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 |
| Ejemplo Comparativo 18 | (iii) | 0,48 | 20 | EMULGEN108 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 |
| Ejemplo Comparativo 19 | (iii) | 0,47 | 20 | Electro-stripper EA | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 |
| Ejemplo Comparativo 20 | (iii) | 0,4 | 20 | Electro-stripper EA-7 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 |
| Ejemplo Comparativo 21 | (iii) | 0,45 | 20 | Costelan AS100 | Et ₂ Al(OEt) *1 | Método (1) *3 |
| Ejemplo Comparativo 22 | (iii) | 0,53 | 20 | Costelan AS100 | nHex ₃ Al *1,2 | Método (1) *3 |

| | Relación de mezcla (B) + (C) (en el recipiente de polimerización) | | Relación de actividad *15 | Componente (C)/(B) |
|------------------------|---|-----|---------------------------|--------------------------|
| | Componente (C) | | | |
| | mg | mg | | |
| Ejemplo Comparativo 16 | 7,0 | 3,5 | 91 % | Relación de peso 0,50 |
| Ejemplo Comparativo 17 | 14,0 | 3,5 | 95 % | 0,25 |
| Ejemplo Comparativo 18 | 7,0 | 3,5 | 85 % | 0,50 |
| Ejemplo Comparativo 19 | 7,0 | 7,0 | 78 % | 1,00 |
| Ejemplo Comparativo 20 | 7,0 | 3,5 | 94 % | 0,50 |
| Ejemplo Comparativo 21 | 7,0 | 3,5 | 92 % | 0,50 |
| Ejemplo Comparativo 22 | 7,0 | 3,5 | 96 % | 0,50 |

*1: Et₂Al(OEt) = Etóxido de dietilaluminio

*3: Método (1) = Los componentes (B) y (C) se mezclaron previamente y se cargaron en el recipiente de polimerización.

*12: nHex₃Al = Tri-normal-hexilaluminio

*14: Relación de actividad cuando la actividad del ejemplo en el que no se usa componente (C) es de un 100 %.

Aplicabilidad industrial

- De acuerdo con la presente invención, la (co)polimerización de olefinas se lleva a cabo en un recipiente de polimerización que contiene tanto una amida alifática (B) como un compuesto de organoaluminio (C). Dado que esto reduce la disminución en la actividad de la polimerización de la olefina y asegura eficazmente la fluidez en el interior del recipiente de polimerización sin disminuir la tasa de producción, se previene de ese modo la adhesión de polímeros a la pared del recipiente o al impulsor, se puede conseguir una operación estable a largo plazo con una elevada actividad y se puede producir un polímero de olefina que tiene unas buenas propiedades de partícula.
- 5
- 10 El método de producción es aplicable a una gran diversidad de procesos, tales como polimerización en suspensión, polimerización en solución y polimerización en fase gaseosa.

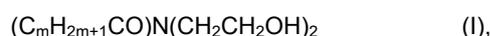
REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de un polímero de olefina, que comprende (co)polimerizar al menos un olefina seleccionada entre el grupo que consiste en etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en un recipiente de polimerización en presencia de

- (A) un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas,
 (B) una amida alifática, y
 (C) un compuesto de organoaluminio,

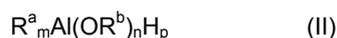
donde la amida alifática (B) y el compuesto de organoaluminio (C) se mezclan previamente y a continuación se añaden al recipiente de polimerización.

2. El método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con la reivindicación 1, donde la amida alifática (B) está representada por la siguiente fórmula general (I):



en la fórmula general (I), m representa un número entero de 1 a 30.

3. El método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el compuesto de organoaluminio (C) está representado por la siguiente fórmula general (II):



(En la fórmula general (II), R^a y R^b representan cada uno un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; m, n y p satisfacen las relaciones; $0 < m \leq 3$; n es $0 \leq n < 3$, p es $0 \leq p < 3$, y $m + n + p = 3$).

4. El método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la relación de adición (relación molar), (C)/(B), del compuesto de organoaluminio (C) con respecto a la amida alifática (B) es de 0,01 a 4,0.

5. El método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la relación de adición (relación molar), (C)/(B), del compuesto de organoaluminio (C) con respecto a la amida alifática (B) es de 0,01 a 3,5.

6. El método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la relación de adición (relación molar), (C)/(B), del compuesto de organoaluminio (C) con respecto a la amida alifática (B) es (C)/(B) = 0,01 a 3,2.

7. El método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la relación de adición (relación molar), (C)/(B), del compuesto de organoaluminio (C) con respecto a la amida alifática (B) es de 0,01 a 3,0.

8. El método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la relación de adición (relación molar), (C)/(B), del compuesto de organoaluminio (C) con respecto a la amida alifática (B) es de 0,2 a 2,8.

9. El método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la relación de adición (relación molar), (C)/(B), del compuesto de organoaluminio (C) con respecto a la amida alifática (B) es de 0,3 a 2,5.

10. El método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas (A) contiene

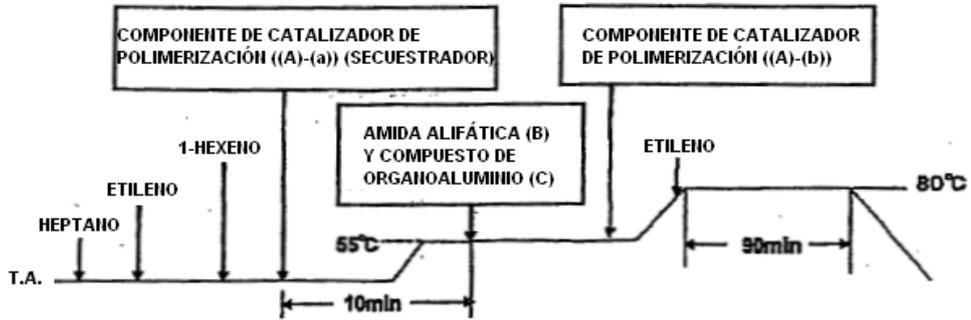
- (A-1) un compuesto de un metal de transición del grupo 4 que tiene un esqueleto de ciclopentadienilo,
 (A-2) al menos un compuesto seleccionado entre

- (a) un compuesto organometálico,
 (b) un compuesto de organoaluminio, y
 (c) un compuesto que forma un par irónico por reacción con (A-1), y

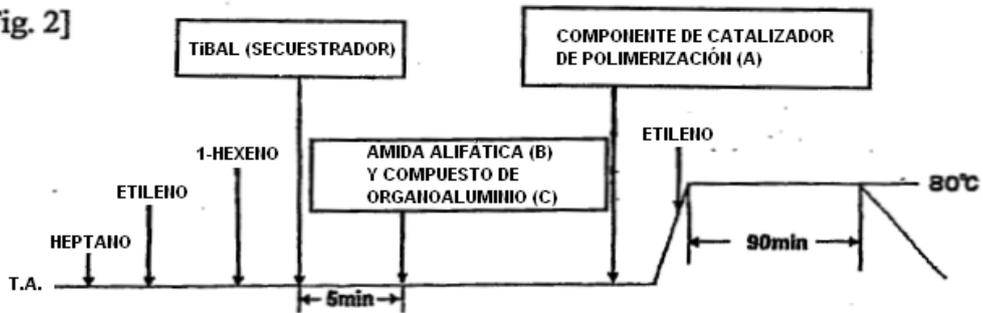
(A-3) un portador de partículas.

11. El método para la producción de un polímero de olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la (co)polimerización se lleva a cabo en una suspensión, una solución, o una fase gaseosa.

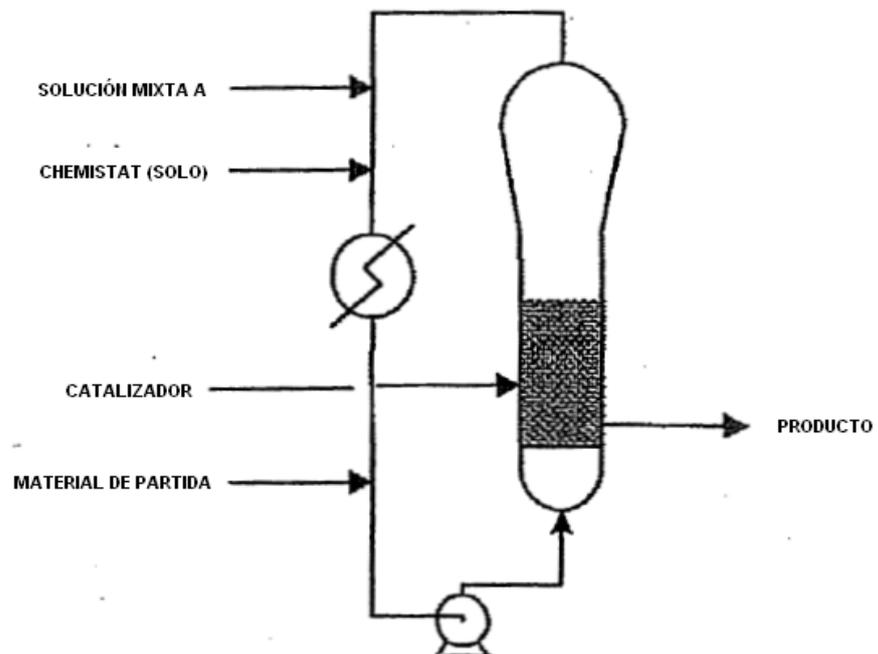
[Fig. 1]



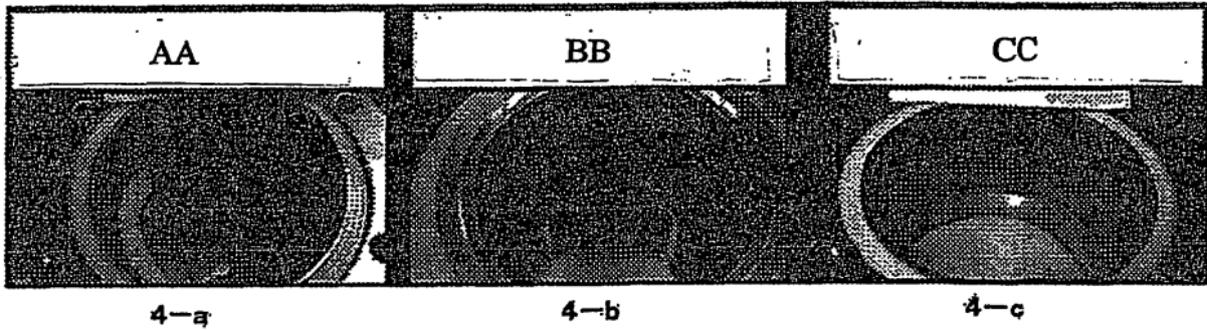
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



- AA CALIFICACIÓN DEL ASPECTO DE LA PARED DE LA AUTOCLAVE: C
ADHESIÓN CONSIDERABLE DE POLÍMEROS A LA PARED DE LA AUTOCLAVE
- BB CALIFICACIÓN DEL ASPECTO DE LA PARED DE LA AUTOCLAVE: B
ADHESIÓN LIGERA DE POLÍMEROS A LA PARED DE LA AUTOCLAVE
- CC CALIFICACIÓN DEL ASPECTO DE LA PARED DE LA AUTOCLAVE: A
NINGUNA ADHESIÓN DE POLÍMEROS A LA PARED DE LA AUTOCLAVE