

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 226**

51 Int. Cl.:

**C07C 31/28** (2006.01)  
**C07C 29/70** (2006.01)  
**C08F 4/02** (2006.01)  
**C08F 4/654** (2006.01)  
**C08F 297/08** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)  
**C08F 210/06** (2006.01)  
**C07F 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2005 E 05734456 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 1739070**

54 Título: **Compuesto de magnesio, catalizador para polimerización de olefinas y método para producir polímeros de olefinas**

30 Prioridad:

**23.04.2004 JP 2004128153**  
**24.08.2004 JP 2004243595**  
**31.08.2004 JP 2004252958**  
**14.09.2004 JP 2004266256**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.01.2014**

73 Titular/es:

**IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (100.0%)**  
**1-1, MARUNOUCHI 3-CHOME, CHIYODA-KU**  
**TOKYO 100-8321, JP**

72 Inventor/es:

**TANASE, SHOJIRO;**  
**YABUNOUCHI, NOBUHIRO;**  
**KONAKAZAWA, TAKEHITO;**  
**SADASHIMA, TAKANORI;**  
**KATAYAMA, KIYOKAZU;**  
**TANAKA, KENJI y**  
**NODA, HIDEAKI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 439 226 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

Compuesto de magnesio, catalizador para polimerización de olefinas y método para producir polímeros de olefinas

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un método para producir un compuesto de magnesio y un componente catalítico sólido para polimerización de olefinas.

**Antecedentes de la técnica**

10 Hasta ahora, se han usado ampliamente cloruro de magnesio y alcóxidos de magnesio como material de soporte sin estar molidos en el campo de los catalizadores para la polimerización de olefinas, específicamente la homopolimerización o copolimerización de etileno, propileno o similares. Esto puede mejorar la actividad del catalizador y la morfología del polvo del polímero.

15 Por ejemplo, para mejorar un polímero obtenido en morfología, incluyendo un tamaño de partícula, forma, etc., se conoce un método en el que se soporta un compuesto de magnesio en un óxido inorgánico tal como sílice (por ejemplo, véase el documento JP-A-S63-280707), o un método en el que se disuelve un compuesto de magnesio en un disolvente tal como un alcohol y después se precipita de nuevo, precipitado que se usa (por ejemplo, véase el documento JP-A-S58-000811).

Sin embargo, estos métodos incluyen etapas muy complicadas, dado que requieren los procedimientos de soportar, disolver y precipitar un compuesto de magnesio. Además, estos métodos tienen el defecto de que el catalizador es deficiente en estabilidad de rendimiento.

20 Para usar como soporte de catalizadores un compuesto de magnesio obtenido haciendo reaccionar magnesio metal, se ha descrito un alcohol tal como etanol y una cierta cantidad de halógeno (por ejemplo, véase el documento JP-A-H4-130107). Sin embargo, la forma (suavidad superficial) del polvo de polímero puede no ser satisfactoria, dependiendo de las condiciones de polimerización de este método.

25 Se ha descrito un método en el que se hacen reaccionar magnesio metal y etanol sin disolvente en presencia de yodo, seguido de mantener el producto de reacción durante unas horas a reflujo de un alcohol para preparar un catalizador (por ejemplo, véase el documento JP-A-H3-074341). Sin embargo, mediante este método, la suavidad del soporte a ser obtenido no es satisfactoria.

30 Se ha descrito un compuesto de magnesio que se obtiene haciendo reaccionar magnesio metal y etanol en presencia de yodo y que satisface la esfericidad  $S < 1,60$  y el índice de distribución de tamaños de partícula  $P < 5,0$  (por ejemplo, véase el documento JP-A-H4-370104). Sin embargo, aunque el soporte es excelente en esfericidad y distribución de tamaños de partícula, cuando los componentes catalíticos son soportados en el soporte y se lleva a cabo la polimerización, las partículas del polvo resultante a veces se fracturan.

35 Se ha descrito un compuesto de magnesio que tiene esfericidad  $S < 4,0$ , que se obtiene haciendo reaccionar magnesio metal, etanol y yodo (por ejemplo, véase la solicitud de patente internacional WO03/099749). Sin embargo, aunque el compuesto de magnesio tiene una distribución de tamaños de partícula estrecha y esfericidad pequeña, el magnesio utilizable como material prima está estrictamente limitado.

40 Un copolímero aleatorio basado en propileno obtenido copolimerizando propileno y otras  $\alpha$ -olefinas tiene una resistencia al impacto y transparencia superiores a un homopolímero de propileno, además tiene un punto de fusión relativamente bajo, de tal modo que es excelente en propiedad de sellado por calor a baja temperatura. Por lo tanto, el copolímero aleatorio basado en propileno se ha usado ampliamente para usos que incluyen principalmente el campo de los materiales de envasado, tales como diversos tipos de películas.

Como copolímeros aleatorios basados en propileno, por ejemplo, se conocen un copolímero aleatorio de propileno y etileno, un copolímero aleatorio de propileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono, y un copolímero aleatorio ternario de propileno, etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene al menos 4 átomos de carbono.

45 En cuanto al copolímero aleatorio basado en propileno mencionado anteriormente, cuanto mayor es la relación de monómero copolimerizado con propileno, más se puede disminuir el punto de fusión, y se ha sabido que la resistencia al impacto y la propiedad de sellado por calor a baja temperatura son mejoradas. Por otro lado, según aumenta la relación del monómero copolimerizable en la composición, la cantidad de componentes amorfos de bajo peso molecular que tienen naturaleza pegajosa aumenta, la cantidad de componentes con pegajosidad en el momento de formar una película aumenta y la resistencia al bloqueo tiende a deteriorarse. Como resultado, hay deficiencias porque el valor comercial a veces se reduce y su uso es limitado, dependiendo del uso.

50 Además, para producir un copolímero aleatorio basado en propileno, se ha usado ampliamente un catalizador para polimerización de olefinas que consiste en un componente catalítico sólido de titanio, un compuesto orgánico de aluminio y, si fuera necesario, un compuesto donador de electrones (por ejemplo, documentos JP-A-H9-025316, JP-A-H9-059321, JP-A-H9-067416 y JP-A-H10-287710). Sin embargo, en el caso de producirlo usando un disolvente

hidrocarbonado o propileno como medio, a veces hay problemas en que las partículas del copolímero se adhieren unas a otras debido al aumento de la cantidad de los componentes amorfos de bajo peso molecular como subproducto, en que la productividad disminuye debido al aumento de la viscosidad del sistema de polimerización, y en que, en algunos casos, aparecen inconvenientes serios en la producción.

5 Cuando la producción se lleva a cabo por polimerización en fase gaseosa, además del aumento de componentes amorfos de bajo peso molecular y la disminución del punto de fusión, las partículas tienden a fundirse por el calor aumentado de reacción implicado con el aumento de la velocidad de reacción, las partículas de la copolimerización se adhieren unas a otras o se fusionan para formar aglomerados, y las partículas tienden a adherirse al interior del recipiente de reacción. Como resultado, a veces tienen lugar inconvenientes tales que tiende a aparecer un bloqueo o similar cuando el polvo es retirado del recipiente de polimerización, la productividad disminuye o la polimerización tiene que ser terminada en el peor caso.

10 Por otro lado, un copolímero de bloques basado en propileno, por ejemplo, un copolímero de bloques basado en propileno que consiste en una parte copolimérica de propileno cristalina y una parte copolimérica de propileno-etileno amorfa (parte de caucho) tiene propiedades de alta rigidez y excelente resistencia al impacto a baja temperatura, por lo tanto, se usa ampliamente para piezas de automóviles, piezas de electrodomésticos caseros, el campo de los alimentos y otros campos, así como moldeo por inyección general.

15 El copolímero de bloques basado en propileno que tiene un alto contenido de la parte de caucho exhibe una excelente resistencia al impacto a baja temperatura, por lo tanto, en el campo de las piezas de automóvil, se desea un copolímero de bloques basado en propileno que tenga una proporción más alta de la parte de caucho. Sin embargo, dado que es difícil producir tal copolímero de bloques basado en propileno, para mejorar la resistencia al impacto, se ha empleado el método de mezclar un elastómero basado en olefina tal como un caucho de etileno-propileno, o un elastómero basado en estireno, con un copolímero de bloques basado en propileno.

20 Un copolímero de bloques basado en propileno se produce generalmente por homopolimerización de propileno o copolimerización de propileno con una pequeña cantidad de otra  $\alpha$ -olefina en el primer procedimiento, seguido de copolimerización de propileno con etileno y/o otra  $\alpha$ -olefina para preparar una parte de caucho en el segundo procedimiento.

25 El segundo procedimiento se lleva a cabo frecuentemente por reacción en fase gaseosa, sin embargo, la parte de caucho tiene adhesividad, en la producción de un copolímero de bloques, la pegajosidad del copolímero de bloques basado en propileno aumenta, y hay problemas en que las partículas del polvo se aglutinan, implicados con un deterioro de la fluidez en un recipiente de polimerización, y en que tienden a aparecer inconvenientes en la producción tales como adhesión en el recipiente de polimerización y similares.

30 Al contemplar el aumentar la cantidad de la parte de caucho, los problemas mencionados anteriormente llegan a ser serios, y a veces aparecen inconvenientes tales como que la polimerización tiene que ser terminada y similares. Por tanto, la proporción de la parte de caucho en la producción de un copolímero de bloques basado en propileno está limitada, bajo las circunstancias existentes.

35 En cuanto a la técnica para producir partículas de copolímero de bloques basado en propileno que contienen una gran cantidad de la parte de caucho, se han hecho algunos planteamientos.

40 Por ejemplo, el documento JP-A-H9-506319 describe un método en el que se produce una parte de polipropileno cristalina usando un componente catalítico sólido de titanio que consiste en magnesio, titanio y un halógeno como componentes esenciales en el primer procedimiento de polimerización, y se produce una parte de copolímero de propileno-etileno amorfa usando un llamado Metaloceno en el segundo procedimiento de polimerización.

Sin embargo, en este método, tiene que ser proporcionada una etapa para inactivar el catalizador después del primer procedimiento de polimerización, habiendo el defecto de que los procedimientos se complican.

45 El documento JP-A-2002-030128 describe un método que usa un catalizador para la polimerización de olefinas, que contiene magnesio, titanio, un halógeno, un compuesto donador de electrones y aluminio como componentes catalíticos.

50 Sin embargo, no se puede decir que este método sea una técnica suficiente para solucionar los problemas en la producción del copolímero de bloques basado en propileno, dado que la técnica del catalizador sólido usada en este método es una similar a las de catalizadores tales como los métodos en que un compuesto de magnesio está soportado en un óxido inorgánico poroso tal como sílice, que es técnica conocida (por ejemplo, véase el documento JP-A-S63-280707), en que se disuelve un compuesto de magnesio en un disolvente tal como alcoholes, seguido de precipitación de nuevo para obtener un catalizador (por ejemplo, véase el documento JP-A-S58-811), y en que se usa como soporte un compuesto de alcóxido de magnesio que se obtiene haciendo reaccionar magnesio metal y un alcohol tal como etanol (por ejemplo, véase el documento JP-A-H4-130107).

55 A partir de los antecedentes mencionados anteriormente, se desea un método que pueda proporcionar partículas de copolímero de bloques basado en propileno que tengan una excelente propiedad de fluidez de partículas, a partir de

las cuales se puedan preparar artículos moldeados excelentes en rigidez y resistencia al impacto, y que se puedan producir con carga ligera.

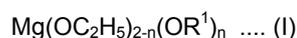
5 A la vista de los problemas mencionados anteriormente, un propósito de la presente invención es proporcionar un método para producir un compuesto de magnesio que exhiba alta actividad sin disminución de rendimientos tales como estereorregularidad, y pueda dar un polímero olefínico excelente en fluidez del polvo y un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.

### Descripción de la invención

10 Los presentes inventores hicieron esfuerzos para lograr los propósitos mencionados anteriormente, como resultado, encontraron que los propósitos anteriores pueden ser logrados mejorando un compuesto de magnesio como material de soporte para un componente catalítico sólido, y la presente invención ha sido completada por el hallazgo.

Según la presente invención, se puede proporcionar el siguiente método para proporcionar un compuesto de magnesio y un componente catalítico sólido.

1. Un método para producir un compuesto de magnesio representado por la fórmula (I),



15 donde  $\text{R}^1$  es  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ , siendo m un número entero de 3 a 10, y n es un valor numérico que satisface  $0 < n < 0,35$ , que comprende cargar y hacer reaccionar los siguientes componentes:

(i) magnesio metal,

(ii) etanol,

(iii) un alcohol que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y

20 (iv) un halógeno y/o un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos gramo de un átomo de halógeno en relación a un átomo gramo del magnesio metal,

siendo la relación molar del componente (iii) / el componente (ii) 0,001 a 0,3 en la cantidad total de los componentes (ii) y (iii) usados.

2. El método según 1, en donde n es un valor numérico de 0,005 a 0,3.

25 3. El método según 1, en donde una suavidad ( $S_m$ ) representada por la expresión (1) es menor que 1,20:

$$S_m = (L^1/L^2)^3 \dots (1)$$

30 donde  $L^1$  es una longitud circunferencial de una vista en proyección de una partícula del compuesto de magnesio determinada por fotografía con un microscopio electrónico de barrido y después un procesamiento de imagen, y  $L^2$  es una longitud circunferencial de una elipse que tiene un área igual al área de proyección de la partícula del compuesto de magnesio y que es aproximada al perfil de la partícula del compuesto de magnesio, de tal modo que cuando la partícula del compuesto de magnesio es envuelta sobre la elipse, la suma de las áreas dentro y fuera del perfil de la elipse entre las secciones rodeadas por el perfil de la partícula del compuesto de magnesio y el perfil de la elipse llega a ser mínima.

4. El método según 1, en donde el alcohol es n-butanol.

35 5. El método según 1, en donde el halógeno es yodo, y el compuesto que contiene halógeno es cloruro de magnesio.

6. Un método para producir un componente catalítico sólido, que comprende cargar y hacer reaccionar los siguientes componentes:

(i) magnesio metal,

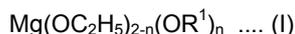
40 (ii) etanol,

(iii) un alcohol que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y

(iv) un halógeno y/o un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos gramo de un átomo de halógeno en relación a un átomo gramo del magnesio metal,

45 siendo la relación molar del componente (iii) / el componente (ii) 0,001 a 0,3 en la cantidad total de los componentes (ii) y (iii) usados,

para obtener un compuesto de magnesio representado por la fórmula (I),



donde  $\text{R}^1$  es  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ , siendo m un número entero de 3 a 10, y n es un valor numérico que satisface  $0 < n < 0,35$ , y hacer reaccionar el compuesto de magnesio con un compuesto de metal de transición.

- 5 La presente invención puede proporcionar un compuesto de magnesio que exhibe alta actividad sin deterioro del rendimiento, tal como estereorregularidad, y da un polímero olefínico excelente en la fluidez del polvo, y un método para producir el mismo, y un componente catalítico sólido para polimerización de olefinas y un catalizador para polimerización de olefinas.

10 Según la presente invención, se pueden producir partículas de copolímero de bloques basado en propileno excelentes en propiedad de fluidez mediante el uso de un catalizador sólido usando un compuesto de magnesio preparado bajo las condiciones específicas como soporte básico, y llega a ser posible proporcionar de manera estable en buena eficacia el copolímero de bloques basado en propileno excelente en rigidez y resistencia al impacto, que es útil para los campos tales como piezas de automóviles, electrodomésticos caseros y usos para alimentos.

15 **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es un dibujo que muestra un ejemplo de la elipse aproximada a la partícula de compuesto de magnesio de la presente invención.

20 La Fig. 2 es un dibujo que muestra el compuesto de magnesio y el método para producir el mismo, el componente catalítico sólido para polimerización de olefinas, el catalizador para polimerización de olefinas, y el método para producir polímeros olefínicos de la presente invención.

La Fig. 3 es un dibujo que muestra el catalizador usado para la producción del copolímero aleatorio basado en propileno de la presente invención.

La Fig. 4 es un dibujo que muestra el catalizador usado para la producción del copolímero de bloques basado en propileno de la presente invención.

25 La Fig. 5 es un dibujo para explicar los métodos para medir la temperatura de sellado por calor y la propiedad antibloqueo de las películas preparadas en los Ejemplos.

**Mejor modo para llevar a cabo la invención**

30 El componente catalítico sólido (A) preparado según la presente invención contiene magnesio, un metal de transición, y si fuera necesario, un compuesto de halógeno y/o un compuesto donador de electrones, y se obtiene haciendo reaccionar lo siguiente, (a) un compuesto de magnesio, (b) un compuesto de metal de transición, y, si fuera necesario, (c) un compuesto de halógeno y/o (d) un compuesto donador de electrones.

Un método para producir polímeros olefínicos puede usar un catalizador para polimerización que contiene (A) componente catalítico sólido, (B) componente orgánico de metal, y si fuera necesario, (C) compuesto donador de electrones.

35 En el método para producir el copolímero aleatorio basado en propileno, se usa particularmente un compuesto de organosilicio que tiene un enlace Si-O-C como compuesto donador de electrones (C).

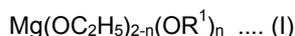
Ahora se explicarán los componentes catalíticos, el método para prepararlos, el método de polimerización y similares, respectivamente.

[I] Componentes catalíticos respectivos

40 [A] Componentes catalíticos sólidos

(a) Compuesto de magnesio

El compuesto de magnesio (a) se representa por la fórmula (I). Este compuesto está en estado sólido.



donde  $\text{R}^1$  es  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  (donde m un número entero de 3 a 10), y n es un valor numérico que satisface  $0 < n < 0,35$ .

45 En la presente invención, el compuesto de magnesio (a) se usa como soporte para el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas (A). El soporte puede consistir sustancialmente en el compuesto de magnesio (a) de la fórmula (I).

Aquí, el término “sustancialmente” significa que están incluidos no sólo el caso donde el soporte consiste puramente en el compuesto de magnesio de  $Mg(OC_2H_5)_{2-n}(OR^1)_n$  sino también el caso donde el soporte contiene adicionalmente impurezas infinitesimales (por ejemplo, un caso donde un complejo con alcohol de un haluro de magnesio tal como  $MgI_2$  se adhiera a la superficie del soporte, que las cristalizaciones en placa de  $Mg(OC_2H_5)_{2-n}(OR^1)_n$  se agreguen para quedar de forma casi esférica, y similares). En la presente invención, si bien las impurezas están contenidas, cuando la pureza de  $Mg(OC_2H_5)_{2-n}(OR^1)_n$  es al menos 95%, se puede usar como soporte. La pureza preferida es al menos 98%, la pureza más preferida es al menos 99%.

En la fórmula (I), cuando  $n$  no cae dentro del intervalo de  $0 < n < 0,35$ , la naturaleza del compuesto de magnesio se aproxima a la del dietóxido de magnesio o un alcóxido de magnesio que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y los efectos deseados apenas se exhiben, siendo ello indeseable. A saber, cuando  $n$  es 0, llega a ser difícil hacer que la suavidad del soporte sea menor que 1,20. Por otro lado, cuando  $n$  no es menor que 0,35, el soporte es tan blando que es difícil mantener el soporte para que esté en estado sólido. En la presente invención, la composición del compuesto de magnesio (a) está preferiblemente entre  $Mg(OC_2H_5)_{1,995}(OR^1)_{0,005}$  y  $Mg(OC_2H_5)_{1,7}(OR^1)_{0,3}$ , a saber,  $n$  es preferiblemente 0,005 a 0,3.

Para que  $n$  caiga dentro de un intervalo de  $0 < n < 0,35$ , en la producción del compuesto de magnesio (a) mencionado anteriormente, la proporción de cantidad, alcoholes que tienen de 3 a 10 átomos de carbono/etanol, puede hacerse de 0,001 a 0,3 (relación molar).

$R^1$ , representado por  $C_mH_{2m+1}$ , es preferiblemente  $n-C_3H_7$ ,  $n-C_4H_9$ ,  $n-C_5H_{11}$ ,  $n-C_6H_{13}$ ,  $n-C_7H_{15}$  y  $n-C_8H_{17}$ .

La suavidad ( $Sm$ ) representada por la expresión (1) del compuesto de magnesio (a) es preferiblemente menor que 1,20, más preferiblemente menor que 1,15,

$$Sm = (L^1/L^2)^3 \dots (1)$$

donde  $L^1$  es una longitud circunferencial de una vista en proyección de una partícula del compuesto de magnesio determinada por fotografía con un microscopio electrónico de barrido y después un procesamiento de imagen, y  $L^2$  es una longitud circunferencial de una elipse que tiene un área igual al área de proyección de la partícula del compuesto de magnesio y que es aproximada al perfil de la partícula del compuesto de magnesio, de tal modo que cuando la partícula del compuesto de magnesio es envuelta sobre la elipse, la suma de las áreas dentro y fuera del perfil de la elipse entre las secciones rodeadas por el perfil de la partícula del compuesto de magnesio y el perfil de la elipse llega a ser mínima.

Cuando la suavidad es 1,20 o superior, la fluidez del polvo de polímero a ser obtenido podría ser disminuida.

Para hacer que la suavidad sea menor que 1,20, en la producción del compuesto de magnesio (a) mencionado anteriormente, la proporción de cantidad, alcoholes que tienen de 3 a 10 átomos de carbono/etanol, será de 0,001 a 0,3 (relación molar).

Un ejemplo de la elipse aproximada al compuesto de magnesio (a) se muestra en la Fig. 1.

El compuesto de magnesio (a) se produce haciendo reaccionar i) magnesio metal, ii) etanol, iii) un alcohol que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y iv) un halógeno y/o un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos gramo de un átomo de halógeno en relación al magnesio metal. De manera general, la cantidad total de los componentes ii) y iii) se carga para que la relación molar de los componentes iii)/ii) caiga dentro del intervalo de 0,001 a 0,3, y se hacen reaccionar para producir el compuesto de magnesio (a).

Los alcoholes que tienen de 3 a 10 átomos de carbono usados en la presente invención incluyen *n*-propanol, *i*-propanol, *n*, butanol, *sec*-butanol, *i*-butanol, *t*-butanol, 3-metilbutanol, *n*-pentanol, ciclopentanol, 2-metilpentanol, 3-metilpentanol, y *n*-hexanol, ciclohexanol. Los alcoholes preferidos incluyen *n*-propanol, *n*-butanol, *n*-pentanol, *n*-hexanol, *n*-heptanol, y *n*-octanol. Es particularmente preferido el *n*-butanol.

En la presente invención, aunque la pureza y contenido de agua del etanol y el alcohol que tiene de 3 a 10 átomos de carbono (en lo sucesivo, estos alcoholes se denominan colectivamente alcoholes) no están limitadas particularmente, cuando se usa un alcohol que tiene un alto contenido de agua, se forma hidróxido de magnesio en la superficie del magnesio metal, por lo tanto, se usa preferiblemente el alcohol que tiene un contenido de agua de 1% o inferior, particularmente 2.000 ppm o inferior. Además, para lograr mejor morfología, cuanto menor es el contenido de agua, más se prefiere, y generalmente, se desea que el alcohol tenga un contenido de agua de 200 ppm o inferior.

Aunque el tipo de halógeno no está limitado particularmente, se prefiere cloro, bromo o yodo, particularmente yodo. El tipo del compuesto que contiene halógeno no está limitado, y se puede usar cualquier compuesto que contenga un átomo de halógeno. En este caso, aunque el tipo de átomo de halógeno no está limitado particularmente, se prefiere cloro, bromo o yodo. Entre los compuestos que contienen halógeno, se prefieren particularmente compuestos metálicos que contienen halógeno. Como compuesto que contiene halógeno, específicamente, se usan adecuadamente  $MgCl_2$ ,  $MgI_2$ ,  $Mg(OEt)Cl$ ,  $Mg(OEt)I$ ,  $MgBr_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl$  y  $KBr$ . De estos, se prefiere particularmente

el  $\text{MgCl}_2$ . El estado, forma, granularidad y similares del compuesto que contiene halógeno no están limitados particularmente, se puede usar cualquier compuesto, por ejemplo, se puede usar en el estado de una disolución en un disolvente alcohólico (por ejemplo, etanol).

5 Aunque la cantidad total de etanol y del alcohol que tiene de 3 a 10 átomos de carbono no está limitada, se usa preferiblemente en una cantidad de 2 a 100 moles en relación a un mol del magnesio metal, de manera particularmente preferible en una cantidad de 5 a 50 moles. Cuando la cantidad total es demasiado grande, el rendimiento del compuesto de magnesio (a) que tiene buena morfología podría ser reducido, y cuando es demasiado pequeña, podría no llevarse a cabo una agitación uniforme en el recipiente de reacción. Sin embargo, no está limitada a la relación molar mencionada anteriormente.

10 La cantidad del halógeno o del compuesto que contiene halógeno como átomo de halógeno por mol del magnesio metal es 0,0001 átomos gramo o más, preferiblemente 0,0005 átomos gramo o más, más preferiblemente 0,001 átomos gramo o más. Cuando la cantidad del halógeno es menor que 0,0001 átomos gramo, no hay diferencia de un caso donde se usa halógeno como iniciador de reacción, y cuando el compuesto de magnesio (a) así obtenido se usa como soporte de catalizador, el catalizador puede ser deficiente en actividad catalítica o el polímero olefínico puede ser defectivo en morfología, y similares.

15 En la presente invención, los halógenos o los compuestos que contienen halógeno se pueden usar solos cada uno de ellos, y se pueden usar en combinación dos o más halógenos o compuestos que contienen halógeno de estos. Además, el halógeno y el compuesto que contiene halógeno se pueden usar en combinación. Cuando el halógeno y el compuesto que contiene halógeno se usan en combinación, la cantidad total de átomos de halógeno en el halógeno y el compuesto que contiene halógeno por mol del magnesio metal es 0,0001 átomo gramo o más, preferiblemente 0,0005 átomos gramo o más, más preferiblemente 0,001 átomos gramo o más.

20 Aunque el límite superior de la(s) cantidad(es) del halógeno y/o el compuesto que contiene halógeno no está limitado especialmente, el límite superior puede ser fijado según se requiera, siempre y cuando el compuesto de magnesio (a) para uso en la presente invención se pueda obtener. De manera general, el límite superior anterior es preferiblemente menos que 0,06 átomos gramo.

25 En la presente invención, el diámetro de partícula del compuesto de magnesio (a) se puede ajustar libremente durante la producción seleccionando opcionalmente la cantidad del halógeno y/o el compuesto que contiene halógeno usados. Específicamente, el diámetro medio de partícula del compuesto de magnesio (a) puede ser variado opcionalmente dependiendo del tipo de procedimiento de polimerización de olefinas, el tipo de componente catalítico sólido o similares.

30 El diámetro de partícula del compuesto de magnesio (a) es preferiblemente de 10 a 80  $\mu\text{m}$ , y para indicarlo específicamente dependiendo del procedimiento de polimerización de propileno, los diámetros medios de partícula son como sigue:

En el caso de procedimiento de tipo Spheripol: de 30 a 50  $\mu\text{m}$

35 En el caso de procedimiento de tipo Unipol: de 10 a 20  $\mu\text{m}$

En el caso de procedimiento de tipo Novolen: de 30 a 60  $\mu\text{m}$

En el caso de procedimiento de tipo Hypol: de 10 a 20  $\mu\text{m}$

40 En la producción del compuesto de magnesio (a), el magnesio metal, etanol, un alcohol que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y el halógeno o compuesto que contiene halógeno se hacen reaccionar (usualmente durante 10 a 30 horas) hasta que la generación de gas hidrógeno termina. Específicamente, el compuesto de magnesio (a) puede ser producido por el procedimiento cuando se usa yodo como halógeno, de tal modo que se añade yodo en estado sólido a la disolución alcohólica del magnesio metal, y después, seguido de reacción con calor; que la disolución alcohólica de yodo se añade gota a gota a la disolución alcohólica de magnesio metal, seguido de reacción con calor; o que mientras se calienta la disolución alcohólica de magnesio metal, se añade gota a gota la disolución alcohólica de yodo a la disolución alcohólica de magnesio metal, seguido de reacción.

45 Cada método se lleva a cabo preferiblemente en la atmósfera de un gas inerte (p.ej., gas nitrógeno o gas argón) y opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico inerte (p.ej., un hidrocarburo saturado tal como n-hexano).

50 Además, no se requiere cargar de una vez la cantidad entera de cada uno del magnesio metal, el alcohol y el halógeno desde el comienzo, y pueden ser divididos y cargados parcialmente. En una realización particularmente preferida, el alcohol se carga enteramente al comienzo, el magnesio metal es dividido en varias porciones y tales porciones se cargan por separado. En esta realización, la generación de una gran cantidad de gas hidrógeno puede ser impedida, lo que es deseable en razón de la seguridad. Además, el tamaño de un recipiente de reacción puede ser disminuido. Además, también se hace posible impedir la disipación de alcohol y halógeno causada por la generación momentánea de una gran cantidad de gas hidrógeno. Aunque el número de las porciones divisionales puede ser determinado teniendo en cuenta el tamaño del recipiente de reacción y no está limitado especialmente,

55

adecuadamente, cada uno se divide generalmente en cinco a diez porciones en razón de la complejidad de los procedimientos.

Además, la reacción puede ser llevada a cabo por uno cualquiera de un método discontinuo y un método continuo. Además, se puede emplear una variante del método en la que se carga la cantidad entera del alcohol al comienzo, se añade una pequeña cantidad del magnesio metal al alcohol, se retira un producto formado por una reacción separándolo hacia otro recipiente, después, se carga una pequeña cantidad del magnesio metal, y se repiten estos procedimientos.

Cuando se usa el compuesto de magnesio (a) así obtenido para la producción del componente catalítico sólido (A), se puede usar seco o lavado con un disolvente inerte tal como heptano después de una filtración.

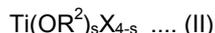
En cada caso, el compuesto de magnesio (a) usado para la presente invención se puede usar en las etapas siguientes sin someterlo a pulverización o manipulación de clasificación para uniformar la distribución de tamaños de partícula. Además, el compuesto de magnesio (a) tiene una forma cercana a una esfera, una distribución de tamaños de partícula estrecha y una pequeña variación de esfericidad de cada partícula.

El compuesto de magnesio (a) se puede usar solo, o en combinación de dos tipos o más. Además, se puede usar en el estado de soportado en un soporte tal como sílice, alúmina o poliestireno, y como una mezcla con un halógeno o similar.

(b) Compuesto de metal de transición

El compuesto de metal de transición (b) usado en la presente invención no está limitado, siempre y cuando se use como componente catalítico de metal de transición conocido para polimerización de olefinas, tal como catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de metaloceno, y otros catalizadores.

En la presente invención, como componente de metal de transición, se puede usar preferiblemente el compuesto de titanio representado por la siguiente fórmula (II),



donde X es un átomo de halógeno,  $\text{R}^2$  es un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, los  $\text{OR}^2$  plurales son los mismos o diferentes unos de otros, y s es un número entero de 0 a 4.

En la fórmula (II), X denota un átomo de halógeno, y de los átomos de halógeno, se prefiere un átomo de cloro o un átomo de bromo, y se prefiere particularmente un átomo de cloro.

$\text{R}^2$  denota un grupo hidrocarbonado, que puede ser un grupo saturado o un grupo insaturado, que puede tener una cadena lineal, cadena ramificada o estructura cíclica. Como  $\text{R}^2$ , se prefieren particularmente un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo arilo y un grupo aralquilo, y se prefiere particularmente un grupo alquilo de cadena lineal o cadena ramificada. Cuando está presente una pluralidad de grupos como  $-\text{OR}^2$ , uno de estos puede ser el mismo que, o diferente de, el otro o cada uno de los otros. Los ejemplos específicos de  $\text{R}^2$  incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, alilo, butenilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, fenilo, toliilo, bencilo y fenetilo. s es preferiblemente un número entero de 0 a 2, y más preferiblemente de 0 a 1.

Los ejemplos específicos de los compuestos de titanio que contienen halógeno de la fórmula general (II) anterior incluyen tetraalcoxítitanio tal como tetrametoxítitanio, tetraetoxítitanio, tetra-n-propoxítitanio, tetraisopropoxítitanio, tetra-n-butoxítitanio, tetraisobutoxítitanio, tetraciclohexiloxítitanio, y tetrafenoxítitanio; tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio; trihaluros de alcoxítitanio tales como tricloruro de metoxítitanio, tricloruro de etoxítitanio, tricloruro de propoxítitanio, tricloruro de n-butoxítitanio y tribromuro de etoxítitanio; dihaluros de dialcoxítitanio tales como dicloruro de dimetoxítitanio, dicloruro de dietoxítitanio, dicloruro de diisopropoxítitanio, dicloruro de di-n-propoxítitanio y dibromuro de dietoxítitanio; y monohaluros de trialcoxítitanio tales como cloruro de trimetoxítitanio, cloruro de trietoxítitanio, cloruro de triisopropoxítitanio, cloruro de tri-n-propoxítitanio y cloruro de tri-n-butoxítitanio. De estos, se prefieren compuestos de titanio altamente halogenados, y se prefiere particularmente el tetracloruro de titanio, en razón de la actividad de polimerización. Estos compuestos de titanio que contienen halógeno se pueden usar solos, o se pueden usar en combinación dos o más compuestos de estos.

(c) Haluro

El haluro incluye tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetracloruro de estaño y cloruro de hidrógeno, y de estos, se prefiere particularmente el tetracloruro de silicio. Estos haluros se pueden usar solos cada uno, y se pueden usar en combinación dos o más haluros.

(d) Compuesto donador de electrones

En la presente invención, si fuera necesario, se emplea un compuesto donador de electrones (d). Preferiblemente el

- compuesto donador de electrones (d) se usa, dado que puede mejorar la estereorregularidad de un polímero olefínico a ser obtenido. Los compuestos donadores de electrones (d) incluyen compuestos que contienen oxígeno tales como alcoholes, fenoles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ácidos malónicos, ésteres de ácidos orgánicos o ácidos inorgánicos y éteres tales como monoéter, diéter y poliéter, y compuestos que contienen nitrógeno tales como amoníaco, amina, nitrilo e isocianato. De estos, se prefieren los ésteres de ácidos policarboxílicos, y se prefieren más los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos. De estos, se prefiere(n) particularmente un monoéster y/o un diéster de ácido dicarboxílico aromático, en razón de la actividad de polimerización. Además, los grupos orgánicos de las porciones éster son preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático lineal, ramificado o cíclico.
- Los ejemplos específicos de los compuestos donadores de electrones incluyen ésteres de dialquilo tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-hexilo, ciclohexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, 2-metilhexilo, 3-metilhexilo, 4-metilhexilo, 2-etilhexilo, 3-etilhexilo, 4-etilhexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2-etilpentilo o 3-etilpentilo, dicarboxilatos tales como ftalato, naftaleno-1,2-dicarboxilato, naftaleno-2,3-dicarboxilato, 5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-1,2-dicarboxilato, 5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-2,3-dicarboxilato, indan-4,5-dicarboxilato e indan-5,6-dicarboxilato. De estos, se prefieren los diésteres del ácido ftálico, y se prefieren particularmente diésteres de ácido ftálico en los que el grupo orgánico de una porción éster es un grupo hidrocarbonado alifático lineal o ramificado que tiene 4 o más átomos de carbono.
- Los ejemplos específicos preferibles de los mismos incluyen ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-heptilo y ftalato de dietilo, y similares. Estos compuestos donadores de electrones (d) se pueden usar solos cada uno, o se pueden usar en combinación dos o más de los mismos.

#### (B) Compuesto orgánico de aluminio

- Aunque no limitado especialmente, el compuesto orgánico de aluminio (B) se puede seleccionar preferiblemente de un compuesto orgánico de aluminio que tiene un grupo alquilo, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno y un grupo alcoxi, aluminoxano, o una mezcla de estos. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen compuestos de trialquilaluminio tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio y trioctilaluminio; monocloruros de dialquilaluminio tales como monocloruro de dietilaluminio, monocloruro de diisopropilaluminio, monocloruro de diisobutilaluminio y monocloruro de dioctilaluminio; sesquihaluros de alquilaluminio tales como sesquicloruro de etilaluminio; y aluminoxanos lineales tales como metilaluminoxano. De estos compuestos orgánicos de aluminio, se prefiere el trialquilaluminio que tiene un grupo alquilo inferior que tiene 1 a 5 átomos de carbono, y se prefieren particularmente el trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio y triisobutilaluminio. Estos compuestos orgánicos de aluminio (B) se pueden usar solos, o se pueden usar en combinación dos o más de los mismos.
- El compuesto orgánico de aluminio usado para polimerización regular puede ser el mismo que o diferente de el compuesto orgánico de aluminio usado para polimerización preliminar.

#### (C) Compuesto donador de electrones

- En la presente invención, si fuera necesario como tercer componente, se usa un compuesto donador de electrones (C) (en el caso de copolímero aleatorio, se usa un compuesto de organosilicio que tiene un enlace Si-O-C como compuesto donador de electrones (C)). Preferiblemente el compuesto donador de electrones (C) se usa, dado que puede mejorar la estereorregularidad de un polímero olefínico a ser obtenido.
- Como compuesto donador de electrones, se pueden usar compuestos de organosilicio que tienen un grupo alcoxi, compuestos que contienen nitrógeno, compuestos que contienen fósforo y compuestos que contienen oxígeno. De estos, se prefiere particularmente usar un compuesto de organosilicio que tiene un grupo alcoxi.
- Los ejemplos específicos del compuesto de organosilicio que tiene un grupo alcoxi (el compuesto de organosilicio que tiene un enlace Si-O-C) incluyen trimetildimetoxisilano, trimetilettoxisilano, trietildimetoxisilano, trietilettoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, etilisopropildimetoxisilano, propilisopropildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, di-t-butildimetoxisilano, t-butildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, t-butilpropildimetoxisilano, t-butilisopropildimetoxisilano, t-butilbutildimetoxisilano, t-butilisobutildimetoxisilano, t-butil(s-butil)dimetoxisilano, t-butilamildimetoxisilano, t-butilhexildimetoxisilano, t-butilheptildimetoxisilano, t-butiloctildimetoxisilano, t-butilnonildimetoxisilano, t-butildecildimetoxisilano, t-butil(3,3,3-trifluorometilpropil)dimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexiletildimetoxisilano, ciclohexilpropildimetoxisilano, ciclohexilisobutildimetoxisilano, dimetoxisilano, dicitohexildimetoxisilano, ciclohexil-t-butildimetoxisilano, ciclopentildimetoxisilano, ciclopentiletildimetoxisilano, ciclopentilpropildimetoxisilano, ciclopentilt-butildimetoxisilano, dicitohexildimetoxisilano, ciclopentilciclohexildimetoxisilano, bis(2-metilciclopentil)dimetoxisilano, bis(2,3-dimetilciclopentil)dimetoxisilano,  $\alpha$ -naftil-1,1,2-trimetilpropildimetoxisilano, n-tetradecanil-1,1,2-trimetilpropildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilmetildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropiletildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilisopropildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilciclopentildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilciclohexildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilmiristildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, feniltrietoxisilano, metiltrietoxisilano,

metiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, propiltrietoxisilano, isopropiltrietoxisilano, butiltrietoxisilano, butiltrietoxisilano, isobutiltrietoxisilano, t-butiltrietoxisilano, s-butiltrietoxisilano, amiltrietoxisilano, isoamiltrietoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, ciclohexiltrietoxisilano, norbornanotrietoxisilano, indeniltrietoxisilano, 2-metil-ciclopentiltrietoxisilano, etiltriisopropoxisilano, metilciclopentil(t-butoxi)dimetoxisilano, isopropil(t-butoxi)dimetoxisilano, t-butil(t-butoxi)dimetoxisilano, (isobutoxi)dimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltributoxisilano, clortrietoxisilano,  $\gamma$ -cloropropiltrietoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltrietoxisilano, 1,1,2-trimetilpropiltrietoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilisopropoxidimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropil(t-butoxi)dimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, tetraisobutoxisilano, silicato de etilo, silicato de butilo, trimetilfenoxisilano, metiltrialiloxisilano, viniltris( $\beta$ -metoxietoxi)silano, viniltrisacetoxisilano y dimetiltetraetoxidisiloxano y similares. Estos compuestos de organosilicio se pueden usar solos cada uno, o se pueden usar en combinación dos o más de los mismos.

Además, los compuestos de organosilicio anteriores también incluyen un compuesto obtenido haciendo reaccionar un compuesto de silicio que no tiene enlace Si-O-C con un compuesto orgánico que tiene un enlace O-C de antemano, o haciendo reaccionar estos compuestos durante la polimerización de una  $\alpha$ -olefina. Específicamente, se incluye un compuesto obtenido haciendo reaccionar tetracloruro de silicio y un alcohol.

Los ejemplos específicos del compuesto que contiene nitrógeno incluyen piperidinas sustituidas en 2,6 tales como 2,6-diisopropilpiperidina, 2,6-diisopropil-4-metilpiperidina y N-metil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; azolidinas sustituidas en 2,5 tales como 2,5-diisopropilazolidina y N-metil-2,2,5,5-tetrametilazolidina; metilendiaminas sustituidas tales como N,N,N',N'-tetrametilmetilendiamina y N,N,N',N'-tetraetilmetilendiamina; y imidazolidinas sustituidas tales como 1,3-dibencilimidazolidina y 1,3-dibencil-2-fenilimidazolidina.

Los ejemplos específicos del compuesto que contiene fósforo incluyen ésteres de ácido fosforoso tales como fosfito de trietilo, fosfito de tri-n-propilo, fosfito de triisopropilo, fosfito de tri-n-butilo, fosfito de triisobutilo, fosfito de dietil-n-butilo y fosfito de dietilfenilo. Los ejemplos específicos del compuesto que contiene oxígeno incluyen tetrahidrofuranos sustituidos en 2,6 tales como 2,2,6,6-tetrametiltetrahidrofurano y 2,2,6,6-tetraetiltetrahidrofurano; y derivados de dimetoximetano tales como 1,1-dimetoxi-2,3,4,5-tetraclorociclopentadieno, 9,9-dimetoxifluoreno y difenildimetoximetano.

Los ejemplos específicos del compuesto que contiene oxígeno incluyen tetrahidrofuranos sustituidos en 2,5 tales como 2,2,5,5-tetrametiltetrahidrofurano y 2,2,5,5-tetraetiltetrahidrofurano; y derivados de dimetoximetano tales como 1,1-dimetoxi-2,3,4,5-tetraclorociclopentadieno, 9,9-dimetoxifluoreno y difenildimetoximetano.

El compuesto donador de electrones usado para polimerización regular puede ser el mismo que o diferente de el compuesto donador de electrones usado para polimerización preliminar.

#### [II] Preparación del componente catalítico sólido

Como método para preparar el componente catalítico sólido (A), el compuesto de magnesio (a) mencionado anteriormente, el compuesto de metal de transición (compuesto de titanio) (b), y si fuera necesario, el haluro (c) y el compuesto donador de electrones (d) son puestos en contacto y hechos reaccionar unos con otros.

Por ejemplo, el compuesto de magnesio (a), el compuesto de metal de transición (compuesto de titanio) (b), el haluro (c) y el compuesto donador de electrones (d) son puestos en contacto a una temperatura de 120 a 150°C, y después, lavados con un disolvente inerte a una temperatura de 100 a 150°C.

Además, estos compuestos preferiblemente son puestos en contacto y hechos reaccionar unos con otros en las cantidades de los mismos bajo las condiciones de las operaciones que siguen:

El compuesto de metal de transición (compuesto de titanio) (b) se usa normalmente en una cantidad dentro de un intervalo de 0,5 a 100 moles en relación a un mol de magnesio del compuesto de magnesio (a), preferiblemente de 1 a 50 moles. También, el compuesto donador de electrones (d) se usa normalmente en una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 a 10 moles en relación a un mol de magnesio del compuesto de magnesio (a), preferiblemente de 0,05 a 0,15 moles. Además, como haluro (c), se prefiere particularmente el tetracloruro de silicio, y se usa normalmente en una cantidad dentro de un intervalo de 0,01 a 10 moles en relación a un mol de magnesio del compuesto de magnesio (a), preferiblemente de 0,05 a 2 moles.

En la preparación del componente catalítico sólido, después de la adición de los compuestos (a), (b) y (d) mencionados anteriormente, o después de la adición de los compuestos (a), (b), (c) y (d) mencionados anteriormente, preferiblemente son puestos en contacto unos con otros usualmente a una temperatura dentro de un intervalo de -20 a 200°C, preferiblemente de 120 a 150°C, y más preferiblemente de 125 a 140°C. Cuando la temperatura de contacto está fuera del intervalo mencionado anteriormente, la actividad del catalizador o el copolímero aleatorio basado en propileno que tiene las propiedades de resina deseadas podrían no ser obtenidos.

El periodo de tiempo de contacto en el intervalo de temperatura mencionado anteriormente es usualmente de un minuto a 24 horas, preferiblemente de 10 minutos a 6 horas. El procedimiento de la operación de contacto no está limitado. Por ejemplo, los componentes pueden ser puestos en contacto previamente unos con otros en presencia

de un disolvente inerte tal como un hidrocarburo, o los componentes previamente diluidos con un disolvente inerte tal como un hidrocarburo pueden ser puestos en contacto unos con otros. El disolvente inerte incluye hidrocarburos alifáticos tales como n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano, n-octano e iso-octano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, y la mezcla de estos hidrocarburos. Aunque la presión en este momento, cuando se usa el disolvente, varía su intervalo dependiendo del tipo de disolvente, la temperatura de contacto y similares, el contacto está usualmente dentro de un intervalo de 0 a 4,9 MPa (0 a 50 kg/cm<sup>2</sup>G), preferiblemente de 0 a 0,98 MPa (0 a 10 kg/cm<sup>2</sup>G). Además, durante la operación de contacto, preferiblemente se lleva a cabo agitación, desde el punto de vista de la uniformidad de contacto y la eficacia de contacto.

Además, el contacto del compuesto de metal de transición (compuesto de titanio) se lleva a cabo preferiblemente dos o más veces para que el compuesto de metal de transición sea soportado suficientemente en el compuesto de magnesio que sirve como soporte del catalizador. Cuando se usa un disolvente en el procedimiento de contacto, el disolvente se usa normalmente en una cantidad de 5.000 ml o menos en relación a un mol del compuesto de metal de transición (compuesto de titanio), preferiblemente de 10 a 1.000 ml. Cuando la proporción del disolvente se desvía del intervalo mencionado anteriormente, la uniformidad de contacto o la eficacia de contacto podrían deteriorarse.

El componente catalítico sólido obtenido por el procedimiento de contacto mencionado anteriormente se lava con un disolvente inerte a una temperatura de 100 a 150°C, preferiblemente de 120 a 140°C. Cuando la temperatura de lavado está fuera del intervalo mencionado anteriormente, la actividad catalítica deseada o las propiedades de resina podrían no ser obtenidas. El disolvente inerte incluye hidrocarburos alifáticos tales como octano y decano, hidrocarburos alicíclicos tales como metilciclohexano y etilciclohexano, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno, hidrocarburos halogenados tales como tetracloroetano y clorofluorocarbonos, y mezclas de los mismos. De estos, se usan preferiblemente hidrocarburos alifáticos.

Aunque el método de lavado no está limitado particularmente, se prefieren métodos tales como decantación y filtración. Aunque la cantidad de disolvente inerte usada, el periodo de tiempo de lavado y el número de veces de lavado tampoco están limitados particularmente, el disolvente se usa normalmente en una cantidad de 100 a 100.000 ml, preferiblemente de 1.000 a 50.000 ml, en relación con un mol del compuesto de magnesio (a) por una operación de lavado, y el contacto se lleva a cabo usualmente durante un minuto a 24 horas, preferiblemente de 10 minutos a 6 horas. Cuando la proporción del disolvente está fuera del intervalo mencionado anteriormente, el lavado podría no ser llevado a cabo de manera completa.

Aunque la presión en este momento varía su intervalo dependiendo del tipo de disolvente, la temperatura de contacto y similares, el lavado está usualmente dentro de un intervalo de 0 a 4,9 MPa (0 a 50 kg/cm<sup>2</sup>G), preferiblemente de 0 a 0,98 MPa (0 a 10 kg/cm<sup>2</sup>G). Además, durante la operación de lavado, preferiblemente se lleva a cabo agitación, desde el punto de vista de la uniformidad de lavado y la eficacia de lavado. Además, es eficaz repetir la operación de lavado preferiblemente 5 veces o más. El componente catalítico sólido así obtenido puede ser almacenado en estado seco, o en un disolvente inerte tal como hidrocarburos.

### [III] Polimerización

Aunque la cantidad de cada componente del catalizador preparado según la presente invención no está limitada especialmente, el componente catalítico sólido (A) se usa en una cantidad tal que la cantidad de átomos de titanio por litro de un volumen de reacción está generalmente en el intervalo de 0,00005 a 1 mmol.

El compuesto orgánico de aluminio (B) se usa en una cantidad tal que la relación atómica aluminio/titanio está generalmente en el intervalo de 1 a 10.000, preferiblemente de 1 a 5.000, más preferiblemente de 10 a 2.000. Cuando la relación atómica anterior está fuera del intervalo mencionado anteriormente, la actividad del catalizador es a veces insuficiente. Además, el compuesto de organosilicio (C) se usa en una cantidad tal que la relación molar del compuesto donador de electrones (C)/el compuesto orgánico de aluminio (B) está generalmente en el intervalo de 0,001 a 5,0, preferiblemente de 0,01 a 2,0, más preferiblemente de 0,02 a 1,0, de manera particularmente preferible de 0,05 a 1,0. Cuando la relación molar anterior está fuera del intervalo anterior, la actividad catalítica suficiente y la estructura de resina deseada a veces no pueden ser obtenidas. Cuando se lleva a cabo una polimerización preliminar, sin embargo, la cantidad del compuesto de organosilicio (C) puede ser disminuida adicionalmente.

Mediante el uso del catalizador mencionado anteriormente, se puede polimerizar una olefina, preferiblemente una  $\alpha$ -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. La polimerización incluye homopolimerización y copolimerización.

En el método para producir el copolímero aleatorio basado en propileno o el copolímero de bloques basado en propileno, se copolimerizan propileno y al menos un monómero copolimerizable seleccionado del grupo que consiste en etileno y  $\alpha$ -olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono.

La  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono usada en la presente invención es preferiblemente la representada por la siguiente fórmula (IV):



En la fórmula (IV),  $R^3$  es un grupo hidrocarbonado que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, y el grupo hidrocarbonado puede ser saturado o insaturado, puede ser lineal o ramificado, o puede ser cíclico. Los ejemplos específicos de la  $\alpha$ -olefina incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclohexano, butadieno, isopreno, piperileno, y similares.

- 5 El monómero copolimerizable incluye etileno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 1-deceno, y se prefiere particularmente etileno y 1-buteno.

10 En la polimerización de una olefina, se puede llevar a cabo la polimerización preliminar de una olefina según se requiera antes de la polimerización regular de la misma, en razón de la actividad de polimerización, la estereorregularidad y la forma de polvo de un polímero olefínico. En este caso, la polimerización preliminar de una olefina se lleva a cabo en presencia de un catalizador que es una mezcla de cantidades predeterminadas del componente catalítico sólido (A), el primer compuesto de aluminio (B-1) y opcionalmente el primer compuesto de organosilicio (C-1), generalmente en el intervalo de temperatura de 0 a 100°C bajo una presión desde la presión atmosférica hasta aproximadamente 5 MPa, y después se lleva a cabo la polimerización regular de la olefina en presencia del catalizador y el producto de la polimerización preliminar.

- 15 En la copolimerización aleatoria o la copolimerización de bloques basadas en propileno, se mezclan propileno y un monómero copolimerizable solo o dos o más del mismo, y se polimerizan en presencia del catalizador generalmente a un intervalo de temperatura de 80°C o inferior, preferiblemente de -10°C a 60°C, más preferiblemente de 0°C a 50°C, preferiblemente bajo una presión desde la presión atmosférica hasta aproximadamente 5 MPa.

20 La cantidad de los monómeros a ser polimerizados preliminarmente es preferiblemente de 0,05 a 50 g, más preferiblemente de 0,1 a 10 g por gramo del componente catalítico sólido (A) mencionado anteriormente. El modo de la polimerización preliminar puede ser discontinuo o continuo.

Después de la polimerización preliminar, el componente catalítico de la polimerización preliminar, en presencia del segundo compuesto orgánico de aluminio (B-2) y el segundo compuesto de organosilicio (C-2), una olefina o propileno es copolimerizada con un monómero copolimerizable para realizar la polimerización regular.

- 25 El primer compuesto orgánico de aluminio (B-1) y el primer compuesto de organosilicio (C-1) usados en la polimerización preliminar pueden ser los mismos que o diferentes al segundo orgánico de aluminio (B-2) y el segundo compuesto de organosilicio (C-2) usados en la polimerización regular.

30 El tipo de polimerización de la polimerización regular no está limitado especialmente. Además, se puede emplear una cualquiera entre una polimerización discontinua y una polimerización continua, y se puede emplear polimerización de dos etapas o polimerización multietapas, que se lleva a cabo bajo diferentes condiciones.

35 Las condiciones de polimerización no están limitadas especialmente, la presión de polimerización para la misma (en el caso de un copolímero de bloques, tanto la primera parte del procedimiento de polimerización como la segunda parte del procedimiento de polimerización están implicadas) se selecciona opcionalmente dentro de un intervalo de presiones generalmente desde la presión atmosférica hasta 8 MPa (manométricos), preferiblemente de 0,2 a 5 MPa (manométricos) y la temperatura de polimerización se selecciona opcionalmente dentro de un intervalo de temperaturas de generalmente 0 a 200°C, preferiblemente de 30 a 100°C. Aunque el periodo de tiempo de polimerización varía dependiendo de la relación de materias primas de propileno, etileno y las otras olefinas o la temperatura de polimerización, con lo que no puede ser determinado categóricamente, es generalmente de 5 minutos a 20 horas, preferiblemente aproximadamente de 10 minutos a 10 horas. El peso molecular del copolímero puede ser ajustado mediante la adición de un agente de transferencia de cadenas, preferiblemente la adición de hidrógeno. Además, puede estar presente un gas inerte tal como nitrógeno. Además, se ajusta una cantidad suministrada del monómero copolimerizable de tal modo que el contenido de la unidad del monómero copolimerizable en el copolímero concuerde con el valor deseado.

45 Alternativamente, después de que los componentes catalíticos (A), (B) y (C) son mezclados en la relación predeterminada y son puestos en contacto, los monómeros (olefina, o propileno o propileno y un monómero copolimerizable) pueden ser cargados a la polimerización de una vez, o los componentes catalíticos son sometidos a maduración durante aproximadamente de 0,2 a 3 horas después de la operación de contacto, después, los monómeros (olefina, o propileno o propileno y un monómero copolimerizable) pueden ser cargados a la polimerización. Además, los componentes catalíticos pueden ser suministrados en el estado de una suspensión en un disolvente inerte, propileno o similar.

50 Como método preferido para producir un copolímero de bloques, primero, se polimeriza propileno, o se copolimerizan propileno y etileno en el primer procedimiento para producir partículas de un homopolímero de propileno, o partículas de un copolímero basado en propileno que tienen un contenido de etileno de 4% en peso o menos, seguido de copolimerización de propileno con etileno y/o una  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono para producir una porción de caucho en el segundo procedimiento. Aunque el número de veces de polimerización en el primer y segundo procedimientos no está limitado especialmente, generalmente, la polimerización se lleva a cabo en un intervalo de 1 a 7 etapas en el primer procedimiento, y en un intervalo de 1 a 3 etapas en el segundo procedimiento.

Por ejemplo, en el caso de la producción mediante un método de polimerización continua, se suministran gas propileno como materia prima y gas hidrógeno como regulador del peso molecular y un catalizador a un recipiente de polimerización de la etapa preliminar para producir una porción homopolimerizada de propileno a la vez que se controla la cantidad de polimerización con el periodo de tiempo de polimerización, después, el polímero producido se transfiere a un recipiente de polimerización de la etapa posterior, y se añaden un gas propileno como materia prima, un monómero copolimerizable, gas hidrógeno, y si fuera necesario, un catalizador y aditivos tales como alcoholes para producir una porción copolimerizada, y se produce un copolímero de bloques.

El tipo de polimerización del primer procedimiento no está limitado especialmente, y se puede emplear uno cualquiera entre polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa, polimerización en masa, etc., además se puede emplear una cualquiera entre una polimerización discontinua y una polimerización continua. Como segundo tipo de polimerización del segundo procedimiento, se emplea usualmente polimerización en fase gaseosa, sin embargo, se puede emplear una cualquiera entre polimerización en suspensión y polimerización en masa.

En el procedimiento descrito, el post-tratamiento de polimerización se puede llevar a cabo con procedimientos comunes. A saber, en la polimerización en fase gaseosa, se puede hacer pasar una corriente de gas nitrógeno a través del polvo polimérico extraído del recipiente de polimerización después de la polimerización para retirar los monómeros en el mismo, o, si fuera necesario, el polímero puede ser granulado con una máquina de extrusión, y a este respecto, se puede añadir una pequeña cantidad de agua, un alcohol o similar para desactivar completamente el catalizador. En la polimerización en masa, los monómeros pueden ser separados completamente del polímero extraído del recipiente de polimerización después de la polimerización, seguido de granulación del polímero.

[IV] Copolímero aleatorio basado en propileno

El copolímero aleatorio basado en propileno obtenido por el método de producción anterior tiene un contenido de componente pegajoso de 3% en peso o menos, que está representado por un contenido soluble en éter en ebullición ES (% en peso), siendo menos pegajoso. El copolímero aleatorio basado en propileno producido por el método de la presente invención tiene 80% o menos de ES en comparación con un copolímero aleatorio basado en propileno convencional que tiene un contenido de unidades de monómero copolimerizable igual que el producido por el método anterior, por lo tanto, siendo menos pegajoso, y puede proporcionar una película excelente en propiedad antibloqueo. Donde un contenido de unidades de propileno está representado por X (% en peso), el ES (% en peso) y el contenido de monómero copolimerizable (100-X) (% en peso) del copolímero aleatorio basado en propileno satisfacen la siguiente relación. Cuando satisfacen la relación, el copolímero aleatorio basado en propileno es particularmente menos pegajoso, siendo ello preferible.

$$ES \leq 0,6 \exp\{0,25(100-X)\}$$

Cuando la relación se satisface, se origina una buena propiedad antibloqueo con una pequeña cantidad de un agente antibloqueo, y se puede obtener una película excelente en transparencia y propiedad antibloqueo.

El contenido de unidades propileno X del copolímero aleatorio basado en propileno obtenido por el método anterior de producción está generalmente en un intervalo de 99,5 a 94% en peso, preferiblemente de 98 a 95% en peso. Cuando es menos que 94% en peso, el contenido soluble en éter en ebullición ES aumenta significativamente y la pegajosidad aumenta, con lo que se originan a veces problemas no sólo en las propiedades del producto sino también en su producción. Cuando está más allá de 99,5% en peso, una película que tuviera propiedades suficientes podría no ser obtenida.

La viscosidad intrínseca  $[\eta]$  determinada en tetrahidronaftaleno (disolvente tetralina) a una temperatura de 135°C está generalmente en un intervalo de 1 a 4 (dl/g), preferiblemente de 1,5 a 3,5. Cuando está fuera de 1 a 4 (dl/g), la conformabilidad en el momento de formar una película a veces se deteriora, o la resistencia de una película a veces disminuye.

El punto de fusión  $T_m$  (°C) determinado con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) y el contenido de unidades de monómero copolimerizables (100-X) (% en peso) del copolímero aleatorio basado en propileno satisfacen preferiblemente la siguiente relación.

$$T_m < 160 - 5(100 - X)$$

Cuando la relación no es satisfecha, la propiedad de sellado por calor en el momento de formar una película muestra tendencia a ser insuficiente, y la propiedad antibloqueo es a veces disminuida.

Como se mencionó anteriormente, las partículas de copolímero aleatorio basado en propileno obtenidas por el método anterior de producción tiene menos cantidad de subproductos de componentes amorfos de bajo peso molecular, lo que es representado por un contenido soluble en éter en ebullición y una buena propiedad de fluidez de las partículas, por lo tanto, en la producción en un recipiente de reacción en fase gaseosa continua, la cantidad de partículas que tienen un diámetro grande o aglomerados, que se forman por la adherencia o unión por fusión de las partículas unas a otras en el recipiente de reacción de polimerización, no se origina ningún bloqueo en el momento de extraer las partículas, y las partículas de copolímero aleatorio basado en propileno se pueden producir

de manera estable. En la producción de las mismas usando un recipiente de reacción de polimerización en suspensión continua, las partículas del copolímero se adhieren menos unas a las otras, y la viscosidad del sistema de polimerización aumenta menos, y por lo tanto, las partículas de copolímero se pueden producir de manera estable.

- 5 Cuando el copolímero aleatorio basado en propileno de la presente invención se produce mediante un método de producción distinto al de la presente invención, la cantidad de subproducto de componentes amorfos de bajo peso molecular a veces aumenta, o la propiedad de fluidez de las partículas a veces se deteriora, y en el caso de la producción que usa un recipiente de reacción en fase gaseosa continua, se tiende a causar un bloqueo en el momento de extraer las partículas. En el caso de la producción que usa un recipiente de reacción por polimerización en suspensión, tiende a veces a resultar la adhesión o similar de las partículas de copolímero unas a otras y el aumento de la viscosidad en el sistema de polimerización.

[V] Partículas de copolímero de bloques basado en propileno

- 15 Las partículas de copolímero de bloques basado en propileno se pueden obtener mediante el método de producción de copolímero de bloques basado en propileno mencionado anteriormente. El copolímero de bloques basado en propileno tiene una cantidad de la cual los componentes son solubles en para-xileno a temperatura normal (una cantidad de componente soluble en para-xileno a temperatura normal) de 5 a 60% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso, y una viscosidad intrínseca  $[\eta]$  en un intervalo de 1 a 20 (dl/g), preferiblemente de 1,5 a 8 (dl/g), que se determina en tetrahidronaftaleno (disolvente tetralina) del componente soluble en xileno a temperatura normal a una temperatura de 135°C, y un contenido de unidades propileno en los componentes solubles en xileno a temperatura normal en un intervalo de 80 a 40% en peso, preferiblemente de 75 a 50% en peso. La cantidad de la cual los componentes son insolubles en para-xileno a temperatura normal (la cantidad de componentes insolubles en xileno normal) es un intervalo de 95 a 40% en peso, preferiblemente de 90 a 50% en peso, y la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  de los componentes insolubles en xileno normal es preferiblemente de 0,5 a 2 (dl/g) determinada en tetrahidronaftaleno (disolvente tetralina) a una temperatura de 135°C.

- 25 Además, cuando la cantidad de componentes solubles en xileno a temperatura normal de las partículas de copolímero de bloques basado en propileno se representa por A (% en peso) y la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  (dl/g) de los componentes solubles en xileno a temperatura normal del mismo se representa por B, la fluidez FA, que representa la propiedad de flujo de las partículas, satisface preferiblemente la siguiente relación.

$$FA > 100 - 1,8 \times A/B$$

- 30 FA es un índice que representa la propiedad de flujo de las partículas, y es determinado mediante el siguiente método.

Método para determinar la fluidez (FA)

- 35 Se llena con un polvo de muestra un embudo de tipo cilindro que tiene una abertura en la salida (diámetro de abertura de 20 mm) y un volumen interno de 357 ml, después se abre la abertura, se determina un periodo de tiempo (segundos) por el que sale toda la cantidad del polvo del cilindro, y se calcula FA dividiendo el volumen del polvo de muestra por el periodo de tiempo determinado.

- 40 Como se deduce a partir del método de determinación, un valor de FA pequeño indica que la propiedad de flujo de las partículas es mala, y que las partículas no fluyen suavemente en el recipiente de polimerización. En la producción de las partículas de copolímero de bloques basado en propileno, cuando las partículas no fluyen suavemente, particularmente en el caso de polimerización en fase gaseosa, tienden a generarse porciones donde las partículas se acumulan en el recipiente de polimerización, y las porciones acumuladas tienen a formar puntos calientes (porciones en el recipiente de polimerización donde la temperatura es alta), por lo tanto, las partículas tienden a unirse por fusión unas a otras o tienden a adherirse a la cuchilla de agitación o a la pared interior del recipiente de polimerización. Como resultado, la capacidad de control de la reacción en el recipiente de polimerización tiende a deteriorarse, y tiende a aparecer un bloqueo en el momento de extraer las partículas o transferirlas, o en el peor caso, la operación de polimerización tiene que ser detenida.

- 45 En general, el FA de las partículas de copolímero de bloques basado en propileno tiende a ser más pequeño y la fluidez de las partículas tiende a deteriorarse según aumenta el contenido de la parte de caucho de las mismas, y cuando las partículas de copolímero de bloques basado en propileno son producidas usando un catalizador de la técnica convencional, la relación de FA, A y B es  $FA < 100 - 1,8 \times A/B$ .

- 50 Cuando las partículas de copolímero de bloques basado en propileno son producidas usando la técnica catalítica de la presente invención, es  $FA > 100 - 1,8 \times A/B$ , y cuando se producen partículas de copolímero de bloques basado en propileno que tienen el mismo contenido de la parte de caucho, es difícil que aparezcan defectos en la producción acompañados con el deterioro de la fluidez mencionado anteriormente, en comparación con la técnica convencional, y se pueden producir partículas de copolímero de bloques basado en propileno que tienen alto contenido de parte de caucho, que no pueden ser producidas por la técnica convencional por la razón de la mala fluidez.

## Ejemplos

La presente invención será explicada específicamente con Ejemplos de referencia, aunque la presente invención no estará limitada a los Ejemplos.

Preparación del compuesto de magnesio y polipropileno

5 En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, los soportes se midieron en cuanto a propiedades como sigue.

(1) Suavidad (Sm) del compuesto de magnesio

Se tomó una fotografía de un compuesto de magnesio secado mediante un microscopio electrónico de barrido (nombre comercial: JSM-25SIII, suministrado por JEOL) de 300 aumentos a un voltaje de aceleración de 5 kV, para obtener un negativo. Después, el negativo fue procesado en imagen mediante un método de transmisión. Las partículas equivalentes a 20 píxeles (cubriendo un píxel un área de 1,389  $\mu\text{m} \times 1,389 \mu\text{m}$ ) o más pequeñas en área fueron cortadas, y se llevó a cabo el procesamiento de imagen con un analizador de imágenes (suministrado por Nexus Co., Ltd.) con respecto a aproximadamente 2.000 partículas remanentes. En una vista proyectada de una partícula, una elipse que tenía un área igual al área proyectada de la partícula y similar a la partícula fue superpuesta a la partícula, y la elipse fue aproximada de tal modo que la suma total de áreas dentro y fuera del perfil de la elipse entre las áreas de las partes definidas por los perfiles de la elipse y las partículas fue la más pequeña. Se determinaron las longitudes circunferenciales  $L^1$  de la partícula y las longitudes circunferenciales  $L^2$  de la elipse, y se calculó la suavidad en base a la siguiente expresión (1).

$$Sm = (L^1/L^2)^3 \dots (1)$$

donde  $L^1$  es una longitud circunferencial de una vista en proyección de una partícula del compuesto de magnesio determinada por fotografía con un microscopio electrónico de barrido y después un procesamiento de imagen, y  $L^2$  es una longitud circunferencial de una elipse que tiene un área igual al área de proyección de la partícula del compuesto de magnesio y que es aproximada al perfil de la partícula del compuesto de magnesio, de tal modo que cuando la partícula del compuesto de magnesio es envuelta sobre la elipse, la suma de las áreas dentro y fuera del perfil de la elipse entre las secciones rodeadas por el perfil de la partícula del compuesto de magnesio y el perfil de la elipse llega a ser mínima.

(2) Diámetro medio de partícula ( $D_{50}$ ) del compuesto de magnesio

Se suspendió un compuesto de magnesio en un hidrocarburo, y en este estado, se midieron los diámetros de partícula del compuesto de magnesio mediante un método de dispersión de luz. Se representó gráficamente una distribución de diámetros de partícula en un papel probabilístico normal logarítmico, y se tomó un diámetro de partícula de 50% como diámetro de partícula medio ( $D_{50}$ ).

(3) n de  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2-n}(\text{OR})_n$

Se añadió una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1,2 N a un soporte, se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 24 horas para descomponer el soporte, y se determinó cuantitativamente una cantidad de alcohol correspondiente por cromatografía de gases para determinar n.

35 En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, las propiedades del polímero se midieron mediante los siguientes métodos.

(1) Suavidad del polvo de polímero ( $Sm'$ )

Se tomó una fotografía de un polvo de polímero con un microscopio de polimerización (nombre comercial: BHS-751P, suministrado por Olympus Corporation) de 30 aumentos y se procesó la imagen. Las partículas equivalentes a 20 píxeles (cubriendo un píxel un área de 0,0813  $\text{mm} \times 0,0813 \mu\text{m}$ ) o más pequeñas en área fueron cortadas, y se llevó a cabo el procesamiento de imagen con un analizador de imágenes (suministrado por Nexus Co., Ltd.) con respecto a aproximadamente 2.000 partículas remanentes. En una vista proyectada de un polvo de polímero, una elipse que tenía un área igual al área proyectada del polvo de polímero y similar al polvo de polímero fue superpuesta en el polvo de polímero, y la elipse fue aproximada de tal modo que la suma total de áreas dentro y fuera del perfil de la elipse entre las áreas de las partes definidas por los perfiles de la elipse y el polvo de polímero fue la más pequeña. Se determinaron las longitudes circunferenciales  $L^3$  del polvo de polímero y las longitudes circunferenciales  $L^4$  de la elipse, y se calculó la suavidad en base a la siguiente expresión (2).

$$Sm = (L^3/L^4)^3 \dots (2)$$

donde  $L^3$  es una longitud circunferencial de una vista en proyección de un polvo de polímero determinada por fotografía con un microscopio electrónico de barrido y después un procesamiento de imagen, y  $L^4$  es una longitud circunferencial de una elipse que tiene un área igual al área de proyección del polvo de polímero y que es aproximada al perfil del polvo de polímero, de tal modo que cuando el polvo de polímero es envuelto sobre la elipse, la suma de las áreas dentro y fuera del perfil de la elipse entre las secciones rodeadas por el perfil del polvo de

polímero y el perfil de la elipse llega a ser mínima.

(2) Isotacticidad [mmmm]

5 Se disolvió un polímero en 1,2,4-triclorobenceno, y se determinó la isotacticidad en base a señales de metilo medidas a 130°C mediante un método de desacoplamiento completo de protones usando <sup>13</sup>C-NMR (nombre comercial: EX400, suministrado por JEOL).

Una fracción de pentada isotáctica [mmmm] se refiere a una fracción isotáctica en unidades pentada de una cadena de una molécula de polipropileno determinada en base al espectro de <sup>13</sup>C-NMR según propone A. Zambelli et al en la página 925 de la revista Macromolecules, Vol. 6 (1973).

10 Además, el método de asignación de picos del espectro de <sup>13</sup>C-NMR fue según la asignación propuesta por A. Zambelli et al en la página 687 de la revista Macromolecules, Vol. 8 (1975).

(3) Diámetro medio de partícula del polvo de polímero ( $D_{50}'$ )

Se representaron gráficamente diámetros de partícula de un polvo de polímero medidos con tamices estándar en un papel probabilístico normal logarítmico, y se tomó un diámetro de partícula de 50% como diámetro de partícula medio ( $D_{50}'$ ).

15 (4) Densidad aparente (DA)

Medida según JIS K6721.

(5) Fluidez (FA)

20 Determinada en base a un valor de medida de FA/DA. FA muestra un volumen de un polvo de polímero que fluye por unidad de periodo de tiempo, y significa que cuanto mayor es el valor de FA, mejor es la fluidez del polvo de polímero.

Medida por el método anterior.

(6) Ángulo de reposo

25 Se hizo caer una cantidad predeterminada de una muestra sobre un disco, se alineó una línea de medida con el ángulo de una pila y se midió el ángulo con un aparato de medida de ángulos de reposo de tipo plataforma giratoria, y el ángulo se tomó como ángulo de reposo.

El ángulo de reposo significa que cuanto más pequeño es el valor del mismo, mayor es la fluidez de un polvo de polímero.

30 Las diferencias en FA y el ángulo de reposo son índices para la fluidez de un polímero. Cuando la fluidez de un polvo es escasa, el polvo queda en un recipiente de polimerización, y si la porción donde queda es un punto caliente (porción de alta temperatura en el recipiente de polimerización), el polvo puede fundirse al mismo o puede adherirse a una cuchilla de agitación. Como resultado, un tubo de transferencia de polvo es susceptible de atascarse, y en un peor caso, es inevitable detener la operación de polimerización.

(7) Relación de rotura del polvo

35 Se muestreó parte de un polvo polimérico y se midió su masa total  $W$ . Se clasificó el polvo en partículas que eran casi esféricas y partículas que estaban rotas, aplastadas o deformadas debido a fusión de una pluralidad de partículas del polvo, y se midió una masa  $W_1$  de las partículas casi esféricas solas. Se calculó una relación de rotura del polvo a partir de estos  $W$  y  $W_1$  en base a la siguiente expresión.

Relación de rotura del polvo =  $100(W-W_1)/W$  (% en masa)

Ejemplo 1

40 (1) Preparación del compuesto de magnesio

45 Un matraz de tres cuellos que tenía un volumen interno de 0,5 litros y que tenía un agitador se inundó con nitrógeno, y se vertieron 225 ml (3,86 mol) de etanol (EtOH) deshidratado, 11,3 ml (0,12 mol) de n-butanol (BuOH), 1,20 g (9,5 átomos miligramo) de yodo y 12,0 g (0,49 átomos miligramo) de magnesio metal en el matraz de tres cuellos, y se dejaron reaccionar a una temperatura de reflujo (79°C) con agitación (350 rpm) hasta que no se generó hidrógeno desde el sistema, para dar un compuesto de magnesio.

(2) Preparación del componente catalítico sólido

Un matraz de tres cuellos que tenía un volumen interno de 0,5 litros y que tenía un agitador se inundó con nitrógeno,

5 y se pusieron 16 g del compuesto de magnesio obtenido en el punto (1) anterior y 80 ml de octano deshidratado se pusieron en el matraz de tres cuellos. Se calentó la mezcla a 40°C, y se añadieron 2,4 ml (23 mmol) de tetracloruro de silicio. Se agitó la mezcla durante 20 minutos, se añadieron 3,4 ml (13 mmol) de ftalato de di-n-butilo. La disolución resultante fue aumentada en temperatura hasta 80°C, y se añadieron gota a gota 77 ml (0,70 mol) de tetracloruro de titanio con un embudo de goteo. La temperatura interna se ajustó a 125°C, y la mezcla se agitó durante 1 hora, lo que se tomó como primera operación de soporte. Después, el producto de reacción se lavó extensamente con octano deshidratado. Además, se añadieron 122 ml (1,11 mol) de tetracloruro de titanio, se ajustó la temperatura interna a 125°C, y se agitó la mezcla durante 2 horas, lo que se tomó como segunda operación de soporte. Después, la mezcla de reacción se lavó extensamente con octano deshidratado, para dar un componente catalítico sólido.

### (3) Polimerización en suspensión de propileno

15 Un autoclave hecho de acero inoxidable que tenía un volumen interno de 1 litro y que tenía un agitador se secó totalmente y se inundó con nitrógeno, y se pusieron en el mismo 400 ml de heptano deshidratado. Además, se añadieron 2,0 mmol de trietilaluminio, después, se añadieron 0,25 mmol de dicitlopentildimetoxisilano, y se añadió el componente catalítico sólido preparado en el punto (2) anterior en una cantidad de 0,0025 mmol por Ti. Se introdujo hidrógeno hasta 0,1 MPa, y después se introdujo propileno. La polimerización se llevó a cabo durante 1 hora a una presión total de 0,8 MPa y una temperatura de 80°C. Después, se disminuyó la temperatura, se disminuyó la presión, y se extrajo un producto de reacción y se vertió en 2 litros de metanol y se secó a vacío para dar polipropileno. La Tabla 1 muestra los resultados.

### 20 (4) Medida de la relación de rotura

Se usó un recipiente de polimerización continua en fase de vapor de tipo Novolen de 200 L. Mientras 1,5 g/hora del componente catalítico sólido preparado en el punto (2) anterior, 120 mmol/hora de trietilaluminio, 34,8 mmol/hora de ciclohexilmetildimetoxisilano (CHMDMS) y 3 L normales/kg de hidrógeno/propileno eran alimentados continuamente al recipiente de polimerización, se llevó a cabo la polimerización continua a 70°C durante 1,5 horas. El polvo polimérico así obtenido se midió en cuanto a una relación de rotura según el método descrito anteriormente para mostrar 3% en masa.

### Ejemplo 2

#### (1) Preparación del compuesto de magnesio

30 Se repitió el Ejemplo 1(1) excepto que el yodo fue reemplazado por 0,45 g (9,5 átomos miligramo) de cloruro de magnesio anhidro.

#### (2) Preparación del componente catalítico sólido

Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

#### (3) Polimerización de propileno

35 Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 1 muestra los resultados.

### Ejemplo 3

(1) Se repitió el Ejemplo 1(1) excepto que la cantidad de yodo fue cambiada a 0,72 g (5,7 átomos miligramo) y que el número de revoluciones de la agitación fue cambiado a 525 rpm.

#### (2) Preparación del componente catalítico sólido

40 Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

#### (3) Polimerización de propileno

Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 1 muestra los resultados.

### Ejemplo 4

#### 45 (1) Preparación del compuesto de magnesio

Se repitió el Ejemplo 1(1) excepto que la cantidad de etanol fue cambiada a 231 ml (3,96 mol), que la cantidad de n-butanol fue cambiada a 2,3 ml (25 mmol) y que se empleó una temperatura de reacción de 78°C.

(2) Preparación del componente catalítico sólido

Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

(3) Polimerización de propileno

5 Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 5

(1) Preparación del compuesto de magnesio

Se repitió el Ejemplo 1(1) excepto que la cantidad de etanol fue cambiada a 203 ml (3,46 mol) y que la cantidad de n-butanol fue cambiada a 45,1 ml (0,49 mol).

10 (2) Preparación del componente catalítico sólido

Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

(3) Polimerización de propileno

Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 1 muestra los resultados.

15 Ejemplo 6

(1) Preparación del compuesto de magnesio

Se preparó un compuesto de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1(1) bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1.

(2) Preparación del componente catalítico sólido

20 Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

(3) Polimerización de propileno

Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 7

25 (1) Preparación del compuesto de magnesio

Se preparó un compuesto de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1(1) bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1.

(2) Preparación del componente catalítico sólido

Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

30 (3) Polimerización de propileno

Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 8

(1) Preparación del compuesto de magnesio

35 Se preparó un compuesto de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1(1) bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1.

(2) Preparación del componente catalítico sólido

Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

(3) Polimerización de propileno

40 Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 9

(1) Preparación del compuesto de magnesio

Se preparó un compuesto de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1(1) bajo las condiciones mostradas en la Tabla 2.

5 (2) Preparación del componente catalítico sólido

Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

(3) Polimerización de propileno

Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 2 muestra los resultados.

10 Ejemplo 10

(1) Preparación del compuesto de magnesio

Se preparó un compuesto de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1(1) bajo las condiciones mostradas en la Tabla 2.

(2) Preparación del componente catalítico sólido

15 Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

(3) Polimerización de propileno

Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 11

20 (1) Preparación del compuesto de magnesio

Se preparó un compuesto de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1(1) bajo las condiciones mostradas en la Tabla 2.

(2) Preparación del componente catalítico sólido

Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

25 (3) Polimerización de propileno

Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 12

(1) Preparación del compuesto de magnesio

30 Se preparó un compuesto de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1(1) bajo las condiciones mostradas en la Tabla 2.

(2) Preparación del componente catalítico sólido

Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

(3) Polimerización de propileno

35 Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 1

(1) Preparación del compuesto de magnesio

40 Se repitió el Ejemplo 1(1) excepto que no se usó n-butanol, que la cantidad de etanol fue cambiada a 230 ml (3,94 mol) y que se empleó una temperatura de reacción de 78°C.

(2) Preparación del componente catalítico sólido

Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

(3) Polimerización de propileno

5 Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 2 muestra los resultados.

(4) Medida de la relación de rotura

Se obtuvo un polvo polimérico de la misma manera que en el Ejemplo 1(4) excepto que el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior se usó a una velocidad de 1,65 g/hora. El polvo polimérico así obtenido se midió en cuanto a una relación de rotura según el método descrito anteriormente, para mostrar 38% en masa.

10 Ejemplo Comparativo 2

Se preparó un compuesto de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1(1) bajo las condiciones mostradas en la Tabla 2. La Tabla 2 muestra los resultados. La polimerización no se llevó a cabo, dado que las propiedades del soporte obtenido fueron malas.

Ejemplo Comparativo 3

15 Se preparó un compuesto de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1 (1) bajo las condiciones mostradas en la Tabla 2. La Tabla 2 muestra los resultados. La polimerización no se llevó a cabo, dado que las propiedades del soporte obtenido fueron malas.

Ejemplo Comparativo 4

(1) Preparación del compuesto de magnesio

20 Se preparó un compuesto de magnesio de la misma manera que en el Ejemplo 1(1) bajo las condiciones mostradas en la Tabla 2.

(2) Preparación del componente catalítico sólido

Se repitió el Ejemplo 1(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio preparado en el punto (1) anterior.

(3) Polimerización de propileno

25 Se repitió el Ejemplo 1(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido obtenido en el punto (2) anterior. La Tabla 2 muestra los resultados.

Tabla 1

	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	
Soporte	EtOH / Mg	7,75	7,75	7,75	7,95	7,00	7,50	7,50	7,50	
	Especie ROH	n-butanol	n-butanol	n-butanol	n-butanol	n-butanol	n-propanol	n-propanol	n-propanol	
	ROH / Mg	0,25	0,25	0,25	0,05	1,00	0,50	0,50	0,50	
	ROH / EtOH	0,032	0,032	0,032	0,006	0,143	0,067	0,067	0,067	
	n: Mg(OEt) <sub>2-n</sub> (OR) <sub>n</sub>	0,06	0,06	0,05	0,01	0,23	0,13	0,13	0,14	
	Halógeno y/o compuesto que contiene halógeno	I <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>					
	Halógeno y/o compuesto que contiene halógeno / Mg	0,019	0,019	0,012	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	
	Temperatura de reacción	79	79	79	78	79	79	79	79	
	Número de rotación	350	350	525	350	350	350	350	350	
	D <sub>50</sub>	61	59	46	64	60	60	60	58	
Polímero	Sm	1,12	1,14	1,18	1,18	1,19	1,16	1,18	1,19	
	Actividad de polimerización	16,5	15,8	19,2	16,2	16,4	17,8	17,5	21,0	
	Tacticidad ( [mmmm] )	98,3	98,2	98,3	98,4	98,2	98,4	98,2	98,3	
	D <sub>50'</sub>	1520	1540	1200	1600	1510	1610	1580	1300	
	DA	0,38	0,37	0,39	0,37	0,36	0,38	0,37	0,39	
	Sm'	1,10	1,12	1,15	1,16	1,18	1,14	1,16	1,17	
	FA	122	120	121	120	118	120	118	119	
	Ángulo de reposo	38	39	39	39	39	40	41	41	
	Relación de aplastamiento del polímero	3	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 2

	Unidad	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp. 3	Ejemplo Comp. 4
Soporte	EtOH / Mg	7,90	7,75	7,95	7,90	8,00	6,00	6,00	7,50
	Especie ROH	n-hexanol	n-hexanol	n-octanol	n-decanol	-	n-butanol	n-hexanol	n-dodecanol
	ROH / Mg	0,10	0,25	0,05	0,10	0,00	2,00	2,00	0,50
	ROH / EtOH	0,013	0,032	0,006	0,013	0,000	0,333	0,333	0,067
	n: Mg(OEt) <sub>2-n</sub> (OR) <sub>n</sub>	0,02	0,05	0,01	0,01	0,00	0,45	0,41	0,01
	Halógeno y/o compuesto que contiene halógeno	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>				
	Halógeno y/o compuesto que contiene halógeno/Mg	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019
	Temperatura de reacción	79	79	79	79	78	78	80	81
	Número de rotación	350	350	350	350	350	350	350	350
	D <sub>50</sub>	62	61	62	62	63	130	140	85
Polímero	Sm	1,16	1,15	1,16	1,16	1,23	6,75	6,50	1,89
	Actividad de polimerización	18,3	17,6	16,4	16,1	15,9	-	-	11,4
	Tacticidad ( [mmmm] )	98,3	98,4	98,2	98,2	98,2	-	-	98,1
	D50'	1630	1620	1590	1600	1550	-	-	1700
	DA	0,37	0,38	0,38	0,35	0,32	-	-	0,33
	Sm'	1,15	1,13	1,14	1,14	1,25	-	-	1,65
	FA	118	120	120	116	105	-	-	95
	Ángulo de reposo	40	40	41	41	44	-	-	46
	Relación de aplastamiento del polímero	-	5	-	-	-	38	-	-

Polimerización de copolímero aleatorio de propileno

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se midieron los soportes en cuanto a propiedades como sigue.

(1) Suavidad del compuesto de magnesio (Sm)

Medida por el método anterior.

5 (2) n de  $Mg(OEt)_{2-n}(OR)_n$

Medida por el método anterior.

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se midieron las partículas en cuanto a propiedades por el siguiente método.

(1) Diámetro medio de las partículas del compuesto de magnesio ( $D_{50}$ )

10 Medido por el método anterior.

(2) Partículas que tienen un tamaño de 4 mm o mayor

Se clasificó el polvo con un tamiz que tenía orificios de 4 mm, y se determinó la relación del peso del polvo que quedó en el tamiz al peso de todo el polvo.

(3) Fluidez (FA)

15 Medida por el método anterior.

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se midieron las resinas en cuanto a propiedades por los siguientes métodos.

(1) Medida del contenido de etileno por  $^{13}C$ -NMR

20 Se determinó un contenido de unidades etileno por el siguiente método. Esto es, se llevó a cabo la medida por  $^{13}C$ -NMR mostrada a continuación con respecto a una muestra, y se calculó una fracción de cadena triada (% en moles) de etileno (E) y propileno (P) a partir de siete intensidades de pico en una región de 35 a 21 ppm [patrón de desplazamiento químico tetrametilsilano (TMS)] en su espectro en base a la siguiente expresión.

25  $fEPE = [K(T\delta\delta)/T] \times 100$   
 $fPPE = [K(T\beta\delta)/T] \times 100$   
 $fEEE = [K(S\gamma\delta)/4T + K(S\delta\delta)/2T] \times 100$   
 $fPPP = [K(T\beta\beta)/T] \times 100$   
 $fPEE = [K(S\beta\gamma)/T] \times 100$   
 $fPEP = [K(S\beta\beta)/T] \times 100$ , en la que  $T = K(T\delta\delta) + K(T\beta\delta) + K(S\gamma\delta)/4 + K(S\delta\delta)/2 + K(T\beta\beta) + K(S\beta\delta) + K(S\beta\beta)$ .

En donde, por ejemplo, fEPE representa una fracción de cadena triada (% en moles) de EPE y  $K(T\delta\delta)$  representa una intensidad integrada asignada al carbono  $T\delta\delta$ .

Se calculó un contenido de unidades etileno (% en peso) en base a la siguiente expresión usando la fracción de cadena triada anterior.

30  $\text{Contenido de unidades etileno (\% en peso)} = 28 [3fEEE + 2(fPEE + fEPE) + fPPE + fPEP] \times 100 / [28[3fEEE + 2(fPEE + fEPE) + fPPE + fPEP] + 42[3fPPP + 2(fPPE + fPEP) + fEPE + fPEE]]$

Se determinó un contenido de unidades estructurales propileno (% en peso) en base a 100-contenido de unidades etileno.

Medida por  $^{13}C$ -NMR

35 Se tomó una muestra en una cantidad de 220 mg en un tubo de muestras de NMR, se añadieron 3 ml de una mezcla de disolventes 1,2,4-triclorobenceno/deuterobenceno (relación de volumen 90/10), y después, se tapó el tubo. La mezcla se disolvió homogéneamente a 130°C y después se sometió a la medida por  $^{13}C$ -NMR bajo las siguientes condiciones de medida.

40 Aparato: JNM-EX400 suministrado por JEOL, anchura de pulso: 45°, periodo de recurrencia de pulso: 4 segundos, anchura espectral: 20.000 Hz, temperatura de medida: 130°C, número de veces de integración: 1.000-10.000 veces.

(2) Viscosidad intrínseca ( $\eta$ )

Medida en un disolvente de tetralina con un viscosímetro automático modelo VMR-053 suministrado por Rigo Co., LTD.

(3) Punto de fusión ( $T_m$  (°C)) del copolímero por un calorímetro de barrido diferencial (DSC)

5 Medido con un calorímetro de barrido diferencial modelo DSC7 suministrado por Perkin-Elmer Inc. Se profundió una muestra (10 mg) en una atmósfera de nitrógeno a 230°C durante 3 minutos, y después se disminuyó la temperatura de la muestra hasta 20°C a una velocidad de 10°C/minuto. Se mantuvo la muestra a esta temperatura durante 3 minutos, y se aumentó la temperatura de la muestra a una velocidad de 10°C/minuto para obtener una curva endotérmica de fusión, y se usó como punto de fusión una temperatura pico de un pico máximo de la curva endotérmica de fusión.

(4) Cantidad de extracción del copolímero en éter dietílico en ebullición (ES (% en peso))

10 Se pusieron 3 gramos de gránulos pulverizados para tener un tamaño de 1 mmφ de paso de malla en un filtro de cilindro, se pusieron 160 ml de éter dietílico como disolvente de extracción en un matraz de fondo plano, y se llevó a cabo una extracción Soxhlet durante 10 horas a una frecuencia de reflujo de aproximadamente una vez/5 minutos. Después de completarse la extracción, se recuperó el éter dietílico con un evaporador rotatorio, y, además, el residuo se secó con un secador de vacío hasta que se alcanzó una cantidad constante, que se usó como cantidad de extracción en éter dietílico en ebullición.

15 (5) Velocidad de flujo en fusión (MFR (g/10 minutos))

Medida a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2.160 g según JIS K7210.

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se evaluaron las películas en cuanto a las propiedades según los siguientes métodos.

20 Se recocieron todas las películas formadas (grosor: 30 μm) a una temperatura de 40°C durante 24 horas, y, además, se acondicionaron a una temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  a una humedad de  $50 \pm 10\%$  durante al menos 16 horas, y después se midieron las películas a la misma temperatura bajo las mismas condiciones de humedad.

(1) Temperatura de sellado por calor

25 Las películas se midieron en conformidad con JIS Z-1707. Específicamente, se selló una película con una barra de sello por calor calibrada con un termómetro de superficie, se dejó a temperatura ambiente durante un día y una noche y después se midió la resistencia al pelado a una velocidad de pelado de 200 mm/minuto a temperatura ambiente mediante un método de pelado de tipo T. La temperatura de sellado por calor se definió como una temperatura a la que la resistencia al pelado vino a ser 300 g/15 mm, y se determinó a partir de una curva de temperatura-resistencia al pelado mediante cálculo.

Condiciones de sellado

30 Superficie del sello: superficie del rodillo metálico/ superficie del rodillo metálico, área de sellado: 15 x 10 mm, presión de sellado: 2,0 kg/cm<sup>2</sup>, periodo de tiempo de sellado: 1 segundo, temperatura de sellado: se usaron varios puntos de temperatura para obtener la temperatura de sellado por calor por interpolación.

35 La Fig. 5 muestra una etapa de preparación de película. Una película 10 contacta con un rodillo 20 metálico. Como aparece en la Fig. 5, la película 10 tiene la superficie 12 que contactó con el rodillo 20 metálico y la superficie 14 que no contactó con el rodillo 20. La superficie 12 es más lisa. La expresión "superficie de rodillo metálico/superficie de rodillo metálico" anterior significa que la superficie que contactó con el rodillo metálico de una película fue sellada a la superficie que contactó con el rodillo metálico de la otra película.

(2) Propiedad antibloqueo

40 Se pusieron en contacto herméticamente dos películas una con la otra de tal modo que la superficie del rodillo metálico (superficie que contactó con un rodillo metálico) de una película contactó con la antisuperficie del rodillo metálico (superficie que no contactó con un rodillo metálico) de la otra película bajo las condiciones siguientes. Las películas contactadas fueron fijadas a herramientas de 10 x 10 cm, y medidas en cuanto a una fuerza de unión hermética de un área de 10 x 10 cm mediante un ensayo de pelado bajo las siguientes condiciones.

Condición 1 del contacto hermético:

45 Temperatura : 60°C, 3 horas, una carga de 36 g/cm<sup>2</sup>, un área de 10 x 10 cm

Condición 2 del contacto hermético:

Temperatura : 50°C, 7 días, una carga de 15 g/cm<sup>2</sup>, un área de 10 x 10 cm

Condiciones del ensayo de pelado

Velocidad del ensayo: 20 mm/minuto, carga de celda: 2 kg

## (3) Resistencia al impacto

Evaluada en base a la resistencia a la fractura por impacto usando un impactador de 1,27 centímetros (1/2 pulgada) en un medidor de impacto de películas de Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.

## (4) Módulo a la tracción

5 Medido por un ensayo de tracción en conformidad a JIS K7127 bajo las siguientes condiciones.

Velocidad de cruceta: 500 mm/minuto

Carga de celda: 10 kg

Dirección de medida: en la dirección de la máquina (DM)

Ejemplo 13

## 10 (1) Preparación del compuesto de magnesio

Un reactor hecho de vidrio que tenía un volumen interno de 5 litros y que tenía un agitador se inundó con nitrógeno, y se vertieron en el reactor 2.250 ml (38,6 mol) de etanol deshidratado, 113 ml (1,2 mol) de n-butanol, 12 g (95 átomos miligramo) de yodo y 120 g (4,9 átomos gramo) de magnesio metal y se dejaron reaccionar a una temperatura de reflujo (79°C) con agitación (350 rpm) hasta que no se generó hidrógeno desde el sistema. Se retiró el alcohol sin reaccionar, y se obtuvo un compuesto de magnesio.

15 El compuesto de magnesio anterior tuvo una composición  $Mg(OEt)_{2-n}(OR)_n$  de  $Mg(OC_2H_5)_{1,94}(OC_4H_9)_{0,06}$ .

## (2) Preparación del componente catalítico sólido

Un reactor hecho de vidrio que tenía un volumen interno de 5 litros y que tenía un agitador se inundó con nitrógeno, y se pusieron en el reactor 160 g del compuesto de magnesio obtenido en el punto (1) anterior y 800 ml de octano deshidratado. La mezcla se calentó hasta 40°C, se añadieron 24 ml (230 mmol) de tetracloruro de silicio, se agitó la mezcla durante 20 minutos, y se añadieron 34 ml (130 mmol) de ftalato de di-n-butilo. Se aumentó la temperatura de la disolución resultante hasta 80°C, y después se añadieron gota a gota 770 ml (7 mol) de tetracloruro de titanio con un embudo de goteo. La temperatura interna se ajustó a 125°C, y la mezcla se agitó durante 1 hora, lo que se tomó como primera operación de soporte. Después, la mezcla se lavó extensamente con octano deshidratado. Además, se añadieron 1.220 ml (11,1 mol) de tetracloruro de titanio, la temperatura interna se ajustó a 125°C, y la mezcla se agitó durante 2 horas, lo que se tomó como segunda operación de soporte. Después, la mezcla se lavó extensamente con octano deshidratado, para dar un componente catalítico sólido.

## 25 (3) Polimerización preliminar

Un reactor hecho de vidrio que tenía un volumen interno de 5 litros y que tenía un agitador se inundó con nitrógeno, y se vertieron 120 g del componente catalítico sólido en el reactor. Además, se añadieron 940 ml de heptano deshidratado, y se añadieron 25 ml de trietilaluminio y 31 ml de dicitlopentildimetoxisilano. La temperatura interna se ajustó a 50°C, y se hizo circular y reaccionar gas propileno a presión atmosférica durante 2 horas. Después, el componente catalítico sólido se lavó extensamente con heptano deshidratado para dar un catalizador de polimerización preliminar A.

## 30 (4) Polimerización regular

Se alimentaron continuamente el componente catalítico de polimerización preliminar A anterior, trietilaluminio y dicitlopentildimetoxisilano a un recipiente de polimerización que tenía un volumen interno de 200 litros y que tenía un agitador, y se hizo reaccionar propileno y etileno en la presencia conjunta de hidrógeno a una temperatura de polimerización de 80°C bajo una presión de polimerización de 2,8 MPa. La cantidad de alimentación del catalizador sólido se ajustó para alcanzar una velocidad de polimerización de 30 kg/hora en el recipiente de polimerización, y las cantidades de alimentación de trietilaluminio y dicitlopentildimetoxisilano se ajustaron para alcanzar 4 mmol/kg de polímero y 0,4 mmol/kg de polímero, respectivamente. Las cantidades de alimentación de propileno y etileno se ajustaron de tal modo que un polímero formado tuvo un contenido de etileno de 4% en peso, y la cantidad de alimentación de hidrógeno se ajustó para alcanzar una MFR de aproximadamente 7. En el recipiente de polimerización, el etileno tenía una concentración de 3,4% en moles, y el hidrógeno tenía una concentración de 6,8% en moles.

En el polvo de copolímero aleatorio de propileno así obtenido, el contenido de un polvo bruto que tenía un diámetro de 4 mm o más fue 0,8% en peso por kg del polvo, y el polvo se extrajo de manera estable.

El polvo de copolímero aleatorio de propileno obtenido se midió en cuanto a propiedades de resina mediante los métodos anteriores, y se midió en cuanto a propiedades de flujo (fluidez) de las partículas mediante el siguiente método. La Tabla 3 muestra los resultados.

50

5 Se añadieron los aditivos formulados mostrados en el punto (A) siguiente al polvo de copolímero aleatorio de propileno obtenido, y la mezcla fue granulada con un extrusor modelo 135B suministrado por Toshiba Machine Co., Ltd. Los gránulos de copolímero aleatorio de propileno obtenidos fueron moldeados en una película que tenía un grosor de 30  $\mu\text{m}$  con un extrusor de 75 mm $\phi$  suministrado por Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. bajo condiciones que incluían una temperatura de resina, en la salida de una boquilla en T, de 243°C, una temperatura de rodillo frío de 40°C y una velocidad de recogida de 125 m/minuto.

La película así obtenida se evaluó en cuanto a propiedades. La Tabla 3 muestra los resultados.

Aditivos formulados (A)

Antioxidante:

10 Irganox 1010 (Ciba Specialty Chemicals): 1.000 ppm

Irgafox 168 (Ciba Specialty Chemicals): 1.000 ppm

Agente neutralizador:

Estearato de calcio: 1.000 ppm

Agente antibloqueo:

15 Agente antibloqueo que contiene sílice (Fuji Silicia): 2.300 ppm

Agente deslizante:

Amida del ácido erúico: 500 ppm

Ejemplo Comparativo 5

(1) Preparación del compuesto de magnesio

20 Se repitió el Ejemplo 13(1) excepto que el n-butanol fue reemplazado por 2.300 ml (39,4 mol) de etanol.

El compuesto de magnesio así obtenido se analizó de la misma manera que en el Ejemplo 13(1) para mostrar que tenía una composición de  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

(2) Preparación del componente catalítico sólido

25 Se repitió el Ejemplo 13(2) excepto que la temperatura de reacción del contacto fue cambiada de 125°C a 110°C, y además que la etapa de lavado con heptano deshidratado a 125°C fue cambiada a la etapa de lavado con heptano deshidratado a 80°C.

(3) Polimerización preliminar

30 Se obtuvo un componente catalítico de polimerización preliminar B de la misma manera que en el Ejemplo 13(3), excepto que el componente catalítico sólido fue reemplazado por el componente catalítico sólido obtenido en el Ejemplo Comparativo 5(2).

(4) Polimerización regular

35 Se repitió el Ejemplo 13(4) excepto que el componente catalítico de la polimerización preliminar fue reemplazado por el componente catalítico de polimerización preliminar preparado en el Ejemplo Comparativo 5(3), que la concentración de etileno en el recipiente de polimerización fue cambiada a 3,3% en moles y que la concentración de hidrógeno en el recipiente de polimerización fue cambiada a 6,5% en moles.

En el polvo de copolímero aleatorio de propileno obtenido, el contenido de un polvo bruto que tenía un diámetro de 4 mm o mayor fue 2,8% en peso, y tuvo lugar frecuentemente un fallo en la extracción del polvo.

Se preparó una película a partir del polvo de copolímero aleatorio de propileno obtenido, y se evaluó en cuanto a propiedades como en el Ejemplo 13(4). La Tabla 3 muestra los resultados.

40 Ejemplo 14

Se llevó a cabo la polimerización regular de la misma manera que en el Ejemplo 13(4) excepto que se usó el catalizador A de polimerización preliminar preparado en el Ejemplo 13(3), que la concentración de etileno en el recipiente de polimerización fue cambiada a 4,1% en moles y que la concentración de hidrógeno en el recipiente de polimerización fue cambiada a 8,2% en moles.

45 En el polvo de copolímero aleatorio de propileno así obtenido, el contenido de un polvo bruto que tenía un diámetro

de 4 mm o mayor fue 1,0% en peso, y el polvo se extrajo de manera estable.

Se preparó una película a partir del polvo de copolímero aleatorio de propileno obtenido, y se evaluó en cuanto a propiedades como en el Ejemplo 13(4). La Tabla 3 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 6

- 5 Se repitió el Ejemplo Comparativo 5(4) excepto que se usó el componente catalítico B de polimerización preliminar preparado en el Ejemplo Comparativo 5(3) y que la concentración de etileno en el recipiente de polimerización en la polimerización regular fue cambiada a 4,0% en moles y la concentración de hidrógeno en el recipiente de polimerización en la polimerización regular fue cambiada a 8,3% en moles. Durante la polimerización regular, el polvo vino a ser extraíble, y la operación fue terminada.

10 Ejemplo 15

Se obtuvo un polvo de la misma manera que en el Ejemplo 13, excepto que la concentración de etileno en el recipiente de polimerización en la polimerización regular fue cambiada a 1,6% en moles y que la concentración de hidrógeno en el recipiente de polimerización en la polimerización regular fue cambiada a 6,3% en moles.

- 15 En el polvo de copolímero aleatorio de propileno así obtenido, el contenido de un polvo bruto que tenía un diámetro de 4 mm o mayor fue 0,5% en peso, y el polvo se extrajo de manera estable.

- 20 Además, se formó una película de la misma manera que en el Ejemplo 13 excepto que los aditivos formulados fueron reemplazados por los aditivos formulados mostrados en el siguiente punto (B) y que se formó una película que tenía un grosor de 30  $\mu\text{m}$  con un extrusor de 75 mm $\phi$  suministrado por Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. bajo condiciones que incluyen una temperatura de resina, en la salida de una boquilla en T, de 243°C, una temperatura de rodillo frío de 25°C y una velocidad de recogida de 150 m/minuto.

El polvo de copolímero aleatorio de propileno obtenido y la película fueron evaluados de la misma manera que en el Ejemplo 13(4). La Tabla 3 muestra los resultados.

Aditivos formulados (B)

Antioxidante:

- 25 Irganox 1010 (Ciba Specialty Chemicals): 1.000 ppm

Irgafox 168 (Ciba Specialty Chemicals): 1.000 ppm

Agente neutralizador:

Estearato de calcio: 1.000 ppm

Agente antibloqueo:

- 30 Agente antibloqueo que contiene sílice (Fuji Silicia): 1.000 ppm

Agente deslizante:

Amida del ácido erúxico: 250 ppm

Tabla 3

		Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo Comp. 5	Ejemplo Comp. 6	
Soporte	Suavidad (Sm)	1,12	1,12	1,12	1,23	1,23	
Condiciones de polimerización regular de operación Propiedades de las partículas Rendimiento	Temperatura (°C)	80	80	80	80	80	
	Presión (MPa)	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	
	Concentración de etileno (% en moles)	3,4	4,1	1,6	3,3	4,0	
	Concentración de hidrógeno (% en moles)	6,8	8,2	6,3	6,5	8,3	
	Diámetro medio de partícula (mm)	2,11	2,05	2,22	1,8	-	
	Partículas que tienen un diámetro de 4 mm o mayor (% en peso)	0,8	1,0	0,5	2,8	-	
	Atascamiento durante la extracción	No	No	No	Frecuente	Atascado, operación detenida	
	FA (ml/s)	86	84	90	76	-	
Propiedades de la resina	Contenido de propileno (% en peso) (X)	95,8	95,1	98,0	95,9	-	
	Contenido de etileno (% en peso)	4,2	4,9	2,0	4,1	-	
	[η] (dl/g)	1,6	1,6	1,7	1,7	-	
	MFR (g/10 min)	7,2	7,5	6,7	6,9	-	
	Tm (°C)	137,2	129,6	146,7	136	-	
	ES (% en peso)	1,4	1,8	0,9	2,0	-	
	$0,6\exp\{0,25(100-X)\}$	1,7	2,0	1,0	1,7	-	
Propiedades de la película	Temperatura de sellado por calor (°C)	127	122	138	132	-	
	Propiedades anti-bloqueo (N/m <sup>2</sup> )	Condición 1	7	11	25	10	-
		Condición 2	6	8	13	8	-
	Impacto de película (kJ/m)	22	25	13	21	-	
Módulo a la tracción (MPa)	880	770	1000	840	-		

Preparación de copolímero de bloques de propileno

5 En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se evaluaron los soportes en cuanto a propiedades por el siguiente método.

(1) n de  $Mg(OC_2H_5)_{2-n}(OR^1)_n$

Medido según el método anterior.

(2) Diámetro medio de partícula del compuesto de magnesio (D<sub>50</sub>)

Medido por el método anterior.

10 (3) Suavidad (Sm) del compuesto de magnesio

Medida según el método anterior.

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, las partículas y resinas se evaluaron en cuanto a propiedades por los siguientes métodos.

(1) Fluidez

Medida según el método anterior.

5 (2) Medida de  $[\eta]$

Medida según el método anterior.

(3) Medida de la cantidad de componente soluble en xileno a temperatura ambiente

Los componentes solubles e insolubles en xileno a temperatura ambiente (25°C) se determinaron como sigue.

10 (a) Se pesó una muestra en una cantidad de  $5 \pm 0,05$  g y se puso en un matraz de tipo alcachofa de 1.000 ml, se añadió además  $1 \pm 0,05$  g de BHT (antioxidante) y un rotor, y se vertieron  $700 \pm 10$  ml de p-xileno en la mezcla.

(b) se acopló un condensador al matraz de tipo alcachofa, y mientras el rotor estaba funcionando, se calentó el matraz en un baño de aceite a  $140 \pm 5^\circ\text{C}$  durante  $120 \pm 30$  minutos para disolver la muestra en el p-xileno.

15 (c) Después, el contenido del matraz se vertió en un vaso de precipitados de 1.000 ml, y después, mientras la disolución en el vaso de precipitados era agitada con un agitador, se dejó enfriar la disolución (durante 8 horas o más) hasta la temperatura ambiente (25°C). Después, se recuperó un precipitado filtrando con una malla de alambre.

(d) El filtrado se filtró adicionalmente con un papel de filtro, el filtrado resultante se vertió en  $2.000 \pm 100$  ml de metanol puesto en un vaso de precipitados de 3.000 ml, y mientras la mezcla resultante era agitada con un agitador, se dejó la mezcla a temperatura ambiente (25°C) durante 2 horas o más.

20 (e) Después, se recuperó un precipitado filtrando con una malla de alambre, se secó al aire durante 5 horas o más y después se secó con un secador de vacío a  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 240 a 270 minutos, seguido de la recuperación de un componente soluble en xileno a temperatura ambiente.

25 El contenido (A) de un componente soluble en xileno a temperatura ambiente se representa por  $A$  (% en peso) =  $100 \times C/W$ , en el que  $W$ (g) es el peso de la muestra y  $C$ (g) es el peso de un componente soluble recuperado. El contenido de un componente insoluble en el xileno a temperatura ambiente se calcula según la expresión de  $\{100 - A\}$ , % en peso.

(4) Medida del componente soluble en xileno a temperatura ambiente en cuanto al contenido de etileno y contenido de propileno según  $^{13}\text{C}$ -NMR

30 Se midió un contenido de unidades etileno y un contenido de unidades propileno en un componente soluble en xileno a temperatura ambiente según el método anterior.

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, los gránulos se evaluaron en cuanto a propiedades según los siguientes métodos.

(1) Medida de la resistencia al impacto

35 Se midió un producto moldeado por inyección que tenía una temperatura de  $23^\circ\text{C}$  en cuanto a la resistencia al impacto Izod con muescas a  $-30^\circ\text{C}$  en conformidad con JIS K7110.

(2) Medida del módulo a la flexión

Medido para un módulo a la flexión en conformidad con JIS K7203.

Ejemplo 16

(1) Preparación del compuesto de magnesio

40 Un matraz de tres cuellos que tenía un volumen interno de 0,5 litros y que tenía un agitador se inundó con nitrógeno, y se vertieron 225 ml (3,86 mol) de etanol deshidratado, 11,3 ml (0,12 mol) de n-butanol, 1,20 g (9,5 átomos miligramo) de yodo y 12,0 g (0,49 átomos miligramo) de magnesio metal en el matraz de tres cuellos, y se dejaron reaccionar a una temperatura de reflujo ( $79^\circ\text{C}$ ) con agitación (350 rpm) hasta que no se generó hidrógeno desde el sistema. El alcohol sin reaccionar se retiró, para dar un compuesto de magnesio.

45 El compuesto de magnesio anterior tuvo una composición de  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1,94}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{0,06}$ .

(2) Preparación del componente catalítico sólido

Un matraz de tres cuellos que tenía un volumen interno de 0,5 litros y que tenía un agitador se inundó con nitrógeno, y se pusieron 16 g del compuesto de magnesio obtenido en el punto (1) anterior y 80 ml de octano deshidratado en el matraz de tres cuellos. Se calentó la mezcla hasta 40°C, se añadieron 2,4 ml (23 mmol) de tetracloruro de silicio, se agitó la mezcla durante 20 minutos, y se añadieron 3,4 ml (13 mmol) de flato de di-n-butilo. Se aumentó la temperatura de la disolución resultante hasta 80°C, y después se añadieron gota a gota 77 ml (0,70 mol) de tetracloruro de titanio con un embudo de goteo. La temperatura interna se ajustó a 125°C, y se agitó la mezcla durante 1 hora, lo que se tomó como operación de soporte. Después, el producto de reacción se lavó extensamente con octano deshidratado. Además, se añadieron 122 ml (1,11 mol) de tetracloruro de titanio, la temperatura interna se ajustó a 125°C, y se agitó la mezcla durante 2 horas, lo que se tomó como segunda operación de soporte. Después, el producto de reacción se lavó extensamente con octano deshidratado, para dar un componente catalítico sólido.

### (3) Polimerización preliminar

Un matraz de tres cuellos que tenía un volumen interno de 0,5 litros y que tenía un agitador se inundó con nitrógeno, y se pusieron 6,0 g del componente catalítico sólido en el matraz de tres cuellos. Además, se añadieron 49 ml de heptano deshidratado, y 1,2 ml de trietilaluminio y 0,5 ml de dicitlopentildimetoxisilano. La temperatura interna se ajustó a 50°C, y se hizo circular gas propileno a presión atmosférica para dejar que reaccionara durante 2 horas. Después, el producto de reacción se lavó extensamente con heptano deshidratado para dar un catalizador de polimerización preliminar A.

### (4) Polimerización regular

Un autoclave hecho de acero inoxidable que tenía un volumen interno de 5 litros y que tenía un agitador fue secado totalmente, y se pusieron 30 g de un polvo de polipropileno en el autoclave, el autoclave fue llevado al vacío internamente, después, se llenó con gas propileno hasta una presión ambiente, y la temperatura interna se aumentó hasta 70°C. La presión interna se ajustó a 0,05 MPa (manométricos), después, se cargó gas hidrógeno hasta 0,55 MPa (manométricos), y además, se incrementó la presión gradualmente hasta 2,8 MPa (manométricos) con un gas propileno. Después, 10 ml de heptano, 4,0 mmol de trietilaluminio, 0,5 mmol de dicitlopentildimetoxisilano, y 0,01 mmol, como átomo de Ti del catalizador de polimerización preliminar A fueron muestreados en 60 ml de un tubo recargable con catalizador que había sido inundado con gas nitrógeno, y después se vertieron en el autoclave para llevar a cabo la polimerización durante 30 minutos. Después, la presión del autoclave fue disminuida hasta la presión ambiente, se sustituyó con una atmósfera de nitrógeno, seguido de vacío y desaireación, y después se introdujo un gas hidrógeno hasta presión ambiente. Además, se cargaron gas etileno/gas propileno a una relación molar de 4,5:5,5 hasta 1 MPa, y mientras la atmósfera del autoclave era mantenida a 70°C y 1 MPa, se llevó a cabo la polimerización de propileno/etileno durante 100 minutos, seguido de desaireación a temperatura ambiente y disminución de la temperatura hasta la temperatura ambiente, y después, se abrió el autoclave, para recuperar las partículas del polímero formado.

Las partículas del copolímero de bloques de propileno-etileno así obtenidas fueron analizadas como se describió anteriormente. Después, se añadieron 1.000 ppm de estearato de calcio (NOF Corporation) como agente neutralizador, 1.500 ppm de DHT-4A (suministrado por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.) como agente neutralizador, 750 ppm de P-EPQ (suministrado por Clariant Corporation) como antioxidante, 1.500 ppm de Irganox 1010 (suministrado por Ciba Specialty Chemicals) como antioxidante y 2.000 ppm de PTBBA-A1 (suministrado por Dainippon Ink And Chemicals, Inc.) como agente de nucleación cristalino a las partículas del copolímero de bloques de propileno-etileno, y estos se mezclaron extensamente. Se fundió la mezcla, se amasó y se granuló con un extrusor amasador de husillo simple de 20 mm, para preparar gránulos. Los gránulos se moldearon por inyección para preparar piezas de ensayo, y las piezas de ensayo se midieron en cuanto a propiedades.

### Ejemplo 17

Se repitió el Ejemplo 16(4) excepto que se usó el catalizador de polimerización preliminar A preparado en el Ejemplo 16, que la cantidad de trietilaluminio fue cambiada a 2,0 mmol y que el periodo de tiempo de copolimerización de propileno/etileno fue cambiado a 60 minutos.

### Ejemplo Comparativo 7

#### (1) Preparación del compuesto de magnesio

Se repitió el Ejemplo 16(1) excepto que no se usó n-butanol y que se usaron 230 ml (3,94 mol) de etanol.

El compuesto de magnesio así obtenido tuvo una composición de  $Mg(OC_2H_5)_2$ .

#### (2) Preparación del componente catalítico sólido

Se repitió el Ejemplo 16(2) excepto que se usó el compuesto de magnesio anterior.

(3) Polimerización preliminar

Se obtuvo un catalizador de polimerización preliminar de la misma manera que en el Ejemplo 16(3) excepto que se usó el componente catalítico sólido anterior.

(4) Polimerización

- 5 Se repitió el Ejemplo 16(4) excepto que se usó el catalizador de polimerización preliminar B anterior.

Ejemplo Comparativo 8

Se repitió el Ejemplo 17(4) excepto que se usó el catalizador de polimerización preliminar B preparado en el Ejemplo Comparativo 7.

La Tabla 4 muestra los resultados de evaluación de los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores.

10 Tabla 4

		Ejemplo 16	Ejemplo Comp. 7	Ejemplo 17	Ejemplo Comp. 8		
Condiciones para la preparación del soporte	EtOH / Mg	(relación molar)	7,75	8,00	7,75	8,00	
	BuOH / Mg	(relación molar)	0,25	0,00	0,25	0,00	
	BuOH / EtOH	(relación molar)	0,032	0,000	0,032	0,000	
	n : Mg(OEt) <sub>2-n</sub> (OBu) <sub>n</sub>		0,06	0,00	0,06	0,00	
	Especie de halógeno		I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	
	I <sub>2</sub> / Mg	(relación átomos gramo)	0,019	0,019	0,019	0,019	
	Temperatura de reacción	(°C)					
	Número de rotación	(rpm)	350	350	350	350	
	D <sub>50</sub>	(µm)	61	63	61	63	
	Suavidad	(Sm)	1,12	1,23	1,12	1,23	
Propiedades de resina y partículas	Porción insoluble en xileno a temperatura ambiente	Relación	% en peso	60	62	79	81
		[η]	dl/g	1,15	1,16	1,12	1,10
		mmmm	% en moles	98,1	97,9	98,0	98,1
	Porción soluble en xileno a temperatura ambiente,	(A) Relación	% en peso	40	38	21	19
		(B) [η]	dl/g	2,6	2,7	2,8	2,8
	Contenido de propileno	% en peso	66	65	63	62	
	Fluidez (FA)	ml/segundo	76	66	89	79	
100-1,8 x A/B		72	75	86	88		
Propiedades	Módulo a la flexión	MPa	550	620	1350	1410	
	Izod (23°C)		kJ/m <sup>2</sup>	71	68	16	14
		(-30°C)		kJ/m <sup>2</sup>	8	8	5

Utilidad industrial

El compuesto de magnesio de la presente invención es adecuado como soporte para un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.

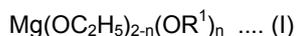
- 5 El copolímero aleatorio de propileno de la presente invención puede dar una película y una lámina en las cuales los componentes pegajosos están en pequeño contenido y que son excelentes en sellabilidad por calor a baja temperatura y resistencia al impacto.

El copolímero de bloques de propileno obtenido usando el componente catalítico sólido de la presente invención es excelente en rigidez (tenacidad) y resistencia al impacto, y es útil en los campos de las piezas para automóviles, piezas eléctricas y electrónicas para el consumidor y artículos para alimentos.

- 10 Esta solicitud reivindica prioridades de convención de las solicitudes de patente japonesa Nos. 2004-128153, 2004-243595, 2004-252958 y 2004-266256, y los contenidos de estas solicitudes se incorporan en la presente memoria por referencia.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un compuesto de magnesio representado por la fórmula (I),



donde  $R^1$  es  $C_mH_{2m+1}$ , siendo m un número entero de 3 a 10, y

5 n es un valor numérico que satisface  $0 < n < 0,35$ ,

que comprende cargar y hacer reaccionar los siguientes componentes:

(i) magnesio metal,

(ii) etanol,

(iii) un alcohol que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y

10 (iv) un halógeno y/o un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos gramo de un átomo de halógeno en relación a un átomo gramo del magnesio metal,

siendo la relación molar del componente (iii) / el componente (ii) 0,001 a 0,3 en la cantidad total de los componentes (ii) y (iii) usados.

2. El método según la reivindicación 1, en donde n es un valor numérico de 0,005 a 0,3.

15 3. El método según la reivindicación 1, en donde la suavidad ( $S_m$ ) representada por la expresión (1) es menor que 1,20:

$$S_m = (L^1/L^2)^3 \dots (1)$$

donde  $L^1$  es una longitud circunferencial de una vista en proyección de una partícula del compuesto de magnesio determinada por fotografía con un microscopio electrónico de barrido y después un procesamiento de imagen, y  $L^2$  es una longitud circunferencial de una elipse que tiene un área igual al área de proyección de la partícula del compuesto de magnesio y que es aproximada al perfil de la partícula del compuesto de magnesio, de tal modo que cuando la partícula del compuesto de magnesio es envuelta sobre la elipse, la suma de las áreas dentro y fuera del perfil de la elipse entre las secciones rodeadas por el perfil de la partícula del compuesto de magnesio y el perfil de la elipse llega a ser mínima.

25 4. El método según la reivindicación 1, en donde el alcohol es n-butanol.

5. El método según la reivindicación 1, en donde el halógeno es yodo, y el compuesto que contiene halógeno es cloruro de magnesio.

6. Un método para producir un componente catalítico sólido, que comprende cargar y hacer reaccionar los siguientes componentes:

30 (i) magnesio metal,

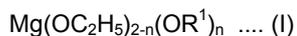
(ii) etanol,

(iii) un alcohol que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y

(iv) un halógeno y/o un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos gramo de un átomo de halógeno en relación a un átomo gramo del magnesio metal,

35 siendo la relación molar del componente (iii) / el componente (ii) 0,001 a 0,3 en la cantidad total de los componentes (ii) y (iii) usados,

para obtener un compuesto de magnesio representado por la fórmula (I),



donde  $R^1$  es  $C_mH_{2m+1}$ , siendo m un número entero de 3 a 10, y

40 n es un valor numérico que satisface  $0 < n < 0,35$ , y

hacer reaccionar el compuesto de magnesio con un compuesto de metal de transición.

**Fig. 1**

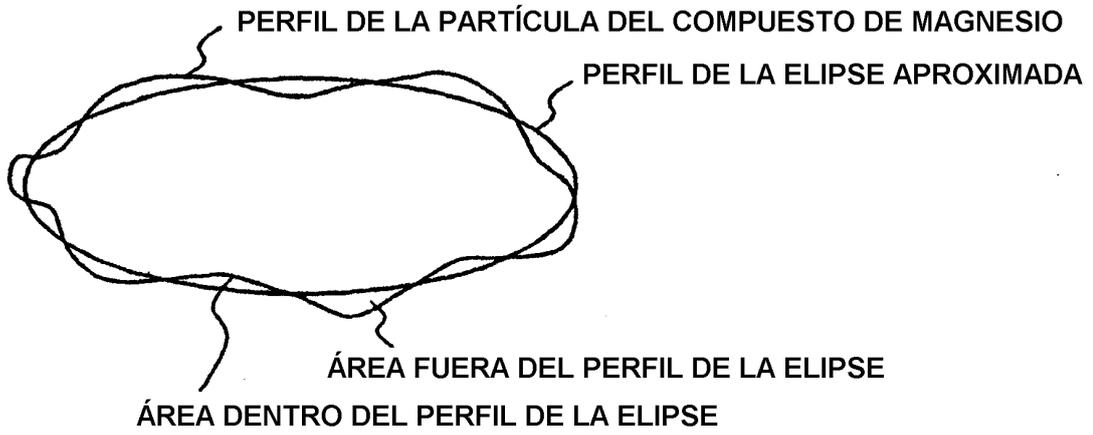


Fig. 2

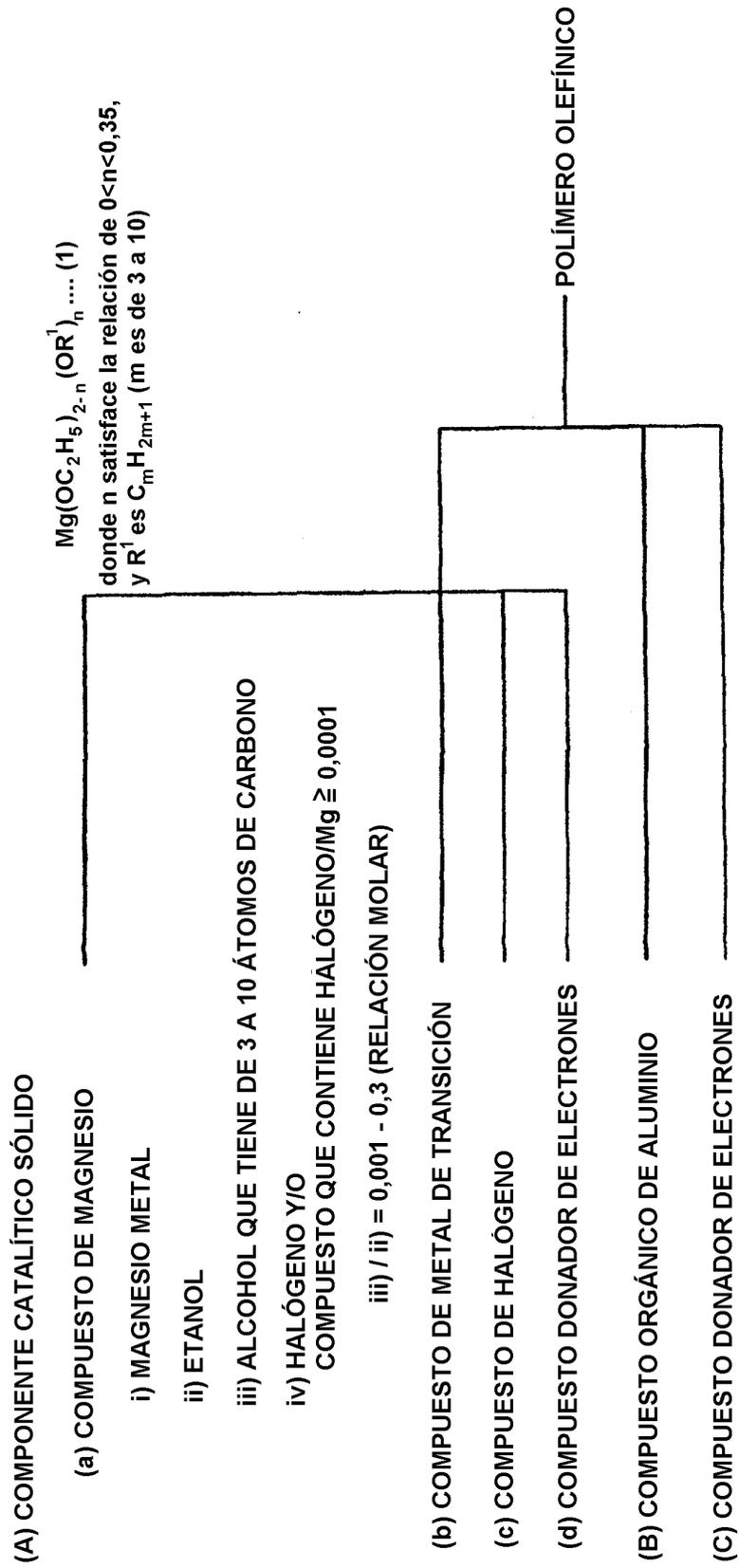


Fig. 3

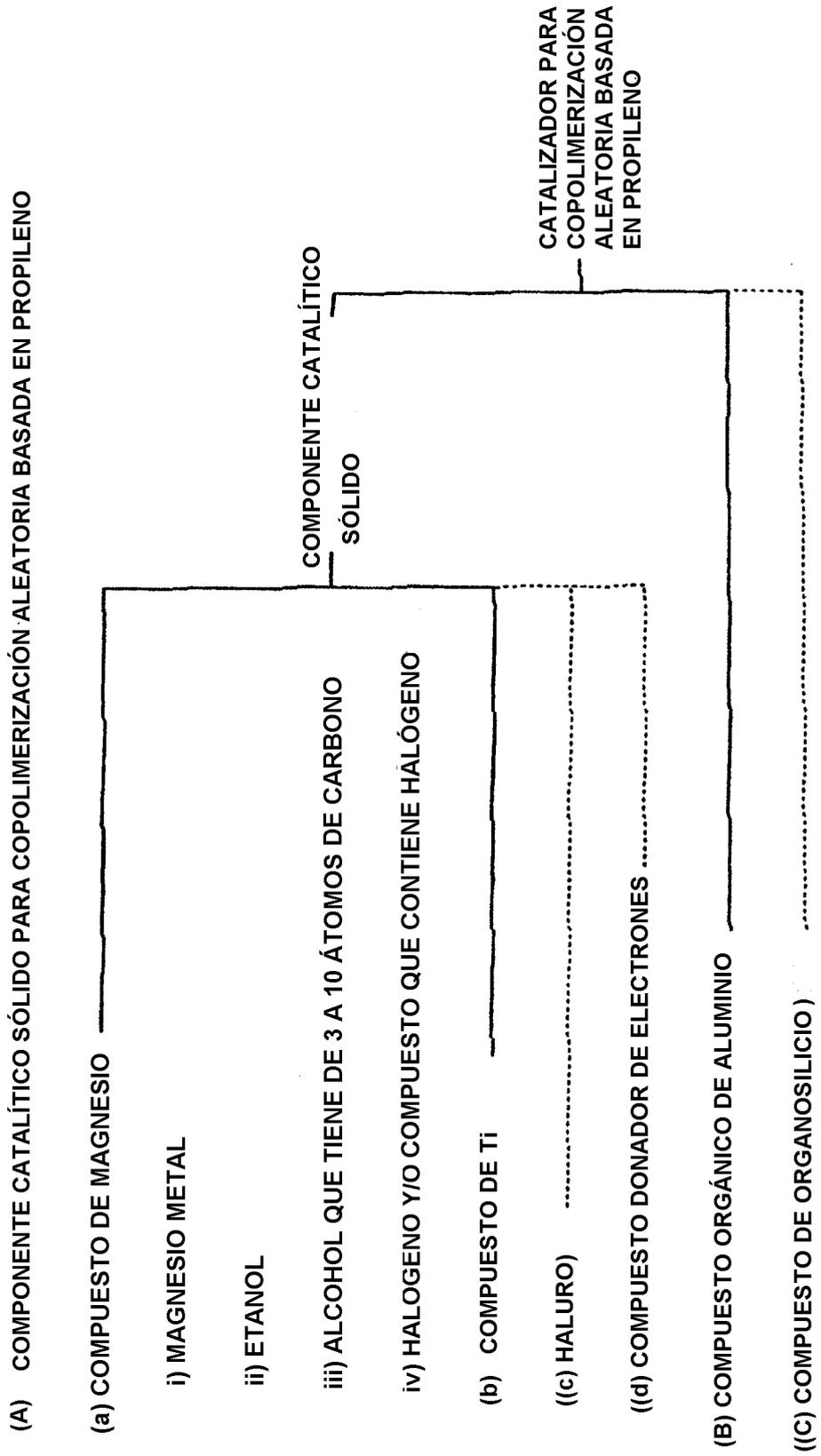


Fig. 4

(A) COMPONENTE CATALÍTICO SÓLIDO PARA COPOLIMERIZACIÓN DE BLOQUES BASADA EN PROPILENO

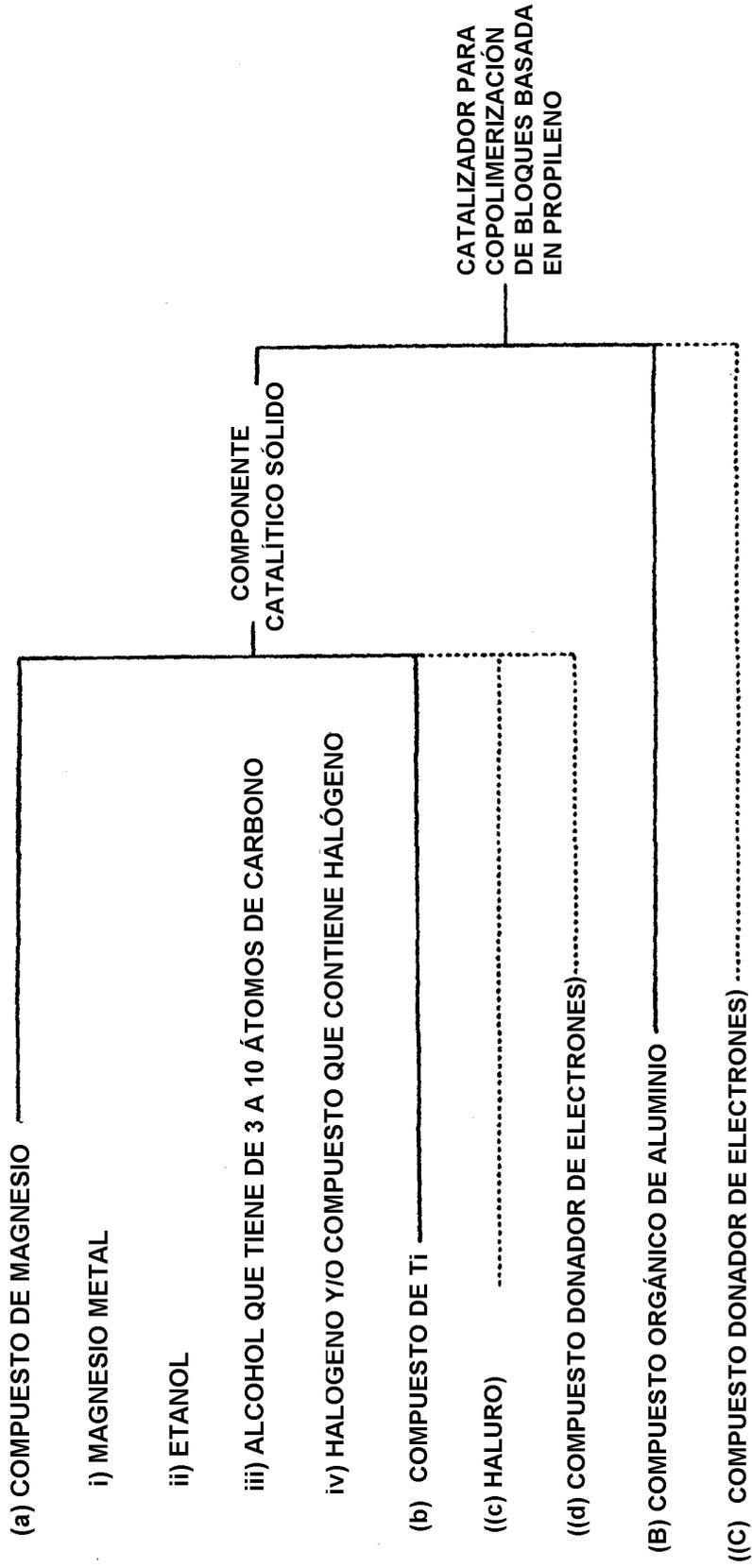


Fig.5

