

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 100**

51 Int. Cl.:

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2009 E 09814637 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2330139**

54 Título: **Copolímero en bloque a base de propileno y composición que contiene dicho copolímero, y cuerpo moldeado obtenido del mismo**

30 Prioridad:

22.09.2008 JP 2008242799

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

28.02.2014

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**MATSUNAGA, KAZUHISA y
ITAKURA, KEITA**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 445 100 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

Copolímero en bloque a base de propileno y composición que contiene dicho copolímero, y cuerpo moldeado obtenido del mismo

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un copolímero en bloque a base de propileno, una composición que contiene el copolímero y productos moldeados obtenidos del mismo. Más concretamente, la presente invención se refiere a un copolímero en bloque a base de propileno que tiene un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto, buena procesabilidad de moldeo y propiedades de apariencia extremadamente excelentes en el procedimiento de moldeo, una composición que contiene el copolímero y productos moldeados obtenidos del mismo.

10

Técnica anterior

15

Los polímeros a base de propileno generalmente se utilizan ampliamente para el acabado interior de automóviles o el acabado exterior de automóviles, tales como protectores, parachoques, molduras laterales, guardabarros y cubierta de retrovisores sometiendo los polímeros a moldeo por inyección, debido a su excelente rigidez, dureza y resistencia térmica.

20

Por otra parte, también son bien conocidos una composición de polipropileno cuya resistencia al impacto ha sido mejorada mediante la adición de polietileno, un componente de caucho, un copolímero de etileno/propileno no cristalino o poco cristalino (EPR), un copolímero de etileno/ α -olefina no cristalino o similar a un polímero a base de propileno o polimerizándolos directamente de acuerdo con el propósito de uso y una composición de polipropileno a la que se ha añadido adicionalmente una carga inorgánica tal como talco con el fin de compensar la disminución de rigidez mezclando el componente de caucho. En el caso de tales polímeros a base de propileno, sin embargo, se ha deseado adicionalmente el aligeramiento de peso y el adelgazamiento de la pared de sus artículos moldeados, y con el fin de obtener artículos moldeados no solo realizándolos, sino también teniendo una resistencia suficiente, se ha deseado un polímero a base de propileno que tenga un equilibrio más mejorado entre rigidez y resistencia al impacto (es decir, excelente tanto en rigidez como en resistencia al impacto) o una composición que comprende el polímero. Además, también se ha deseado un polímero a base de propileno capaz de mejorar un defecto de apariencia del producto moldeado llamado "marca de flujo" causado por el flujo irregular de una resina fundida formada en el procedimiento de moldeo o de una composición que comprende el polímero.

25

30

35

Como medio para resolver tal problema, es conocida ampliamente una técnica de ampliación de la distribución de peso molecular de un polímero a base de propileno. En particular, un polímero a base de propileno que contiene un componente de alto peso molecular ejerce un efecto excelente. En el pasado, se han realizado un gran número de informes de que el equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto ha sido mejorado mediante, por ejemplo, un método en el que se prepara un polímero que tiene pesos moleculares diferentes mediante polimerización de múltiples etapas para ampliar la distribución de peso molecular del polímero (Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 170843/1993 (bibliografía de patentes 1)), un método en donde se utiliza un catalizador que contiene tipos plurales de donadores de electrones (Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 7703/1991 (bibliografía de patentes 2)), y un método en donde se utiliza un catalizador de polimerización de olefinas que utiliza un componente catalizador de titanio sólido y que utiliza un compuesto de alquilaluminio y un compuesto de silicio alifático que contiene nitrógeno como co-catalizadores (Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 120021/1996 (bibliografía de patentes 3)) para ampliar la distribución de peso molecular. Por otra parte, también se ha informado sobre un método en el que se mezclan diversas composiciones de resina de propileno para mejorar las propiedades de apariencia manteniendo la rigidez y resistencia al impacto (Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 163120/2008 (bibliografía de patentes 4)), etc. Además, se ha realizado un gran número de informes de que un catalizador de tricloruro de titanio ($TiCl_3$) hasta ahora bien conocido es también un catalizador capaz de lograr la ampliación de la distribución de peso molecular (Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 34478/1972 (bibliografía de patentes 5)).

50

55

En la bibliografía de patentes 1 y 2, sin embargo, la apariencia del producto moldeado no se ha mejorado aunque se ha mejorado el equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto. En la bibliografía de patentes 3, la mejora de la marca de flujo de la apariencia del producto moldeado es insuficiente. En la bibliografía de patentes 4, se mejora la marca de flujo de la apariencia del producto moldeado, pero se agrega el componente de caucho de propileno/etileno de alto peso molecular para a veces causar un defecto de granulosidad en la superficie del producto moldeado. En la bibliografía de patentes 5, se puede llevar a cabo la ampliación de la distribución de peso molecular aprovechando las características del catalizador, pero debido a una gran cantidad de metal residual por la baja actividad del catalizador, es necesaria una etapa de eliminación de cenizas, o debido a una estereoregularidad extremadamente baja, existe la desventaja de que la rigidez no se puede aumentar.

60

La presente invención se ha realizado en vista de dicha técnica anterior como se ha mencionado anteriormente, y un objeto de la presente invención es obtener, con una actividad alta, un polímero a base de propileno, que sea excelente tanto en rigidez como en resistencia al impacto y también sea excelente en su aspecto del producto moldeado y proporcionar una composición que contiene el polímero y productos moldeados obtenidos del mismo.

5

Lista de citas

Bibliografía de Patentes

- 10 Bibliografía de Patente 1: Publicación de la Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 170843/1993
 Bibliografía de Patente 2: Publicación de la Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 7703/1991
 Bibliografía de Patente 3: Publicación de la Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 120021/1996
 Bibliografía de Patente 4: Publicación de la Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 163120/2008
 Bibliografía de Patente 5: Publicación de la Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 34478/1972

15

Resumen de la invención

Problema técnico

- 20 Un objeto de la presente invención es obtener, con una alta actividad, un copolímero en bloque a base de propileno que tiene alta viscoelasticidad en estado fundido, excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto y buena procesabilidad de moldeo y es extremadamente excelente en su aspecto de producto moldeado y proporcionar una composición que contiene el copolímero y productos moldeados obtenidos del mismo.

Solución al Problema

- Con el fin de resolver los problemas anteriores asociados con la técnica anterior, los autores de la presente invención han estudiado denodadamente. Como resultado, los autores de la presente invención han encontrado que a partir de un copolímero en bloque a base de propileno que contiene un "polímero de propileno de amplia distribución de peso molecular" (porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol), que tiene propiedades específicas y comprende un (co)polímero a base de de propileno cristalino, y un "caucho copolimérico de amplia distribución de peso molecular" (porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol), que tiene propiedades específicas y comprende propileno y una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono, se puede conseguir un producto moldeado que es extremadamente excelente en su apariencia del producto moldeado y tiene un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto debido a amplias distribuciones de peso molecular de la Dsol y la Dinsol que constituyen el copolímero, la alta estereoregularidad de la Dinsol y un componente de alto peso molecular contenido en la Dsol, y han completado la presente invención.

- 40 Es decir, el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención comprende de 5 a 80% en peso de una porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) y 20 a 95% en peso de una porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol), con la condición de que la cantidad total de la Dsol y la Dinsol sea 100% en peso, y cumpla los siguientes requisitos [1] a [3], al mismo tiempo:

- 45 [1] la distribución de peso molecular (Mw/Mn) de la Dsol es no menor de 7,0, pero no mayor de 30,
 [2] la distribución de peso molecular (Mw/Mn) de la Dinsol es no menor de 7,0, pero no mayor de 30, y Mz/Mw de las mismas es no menor de 6,0 pero no mayor de 20, y
 [3] la fracción péntada. (mmmm) de la Dinsol no es inferior a 93%.

- 50 El copolímero en bloque a base de propileno satisface adicionalmente, además de los requisitos anteriores [1] a [3], los siguientes requisitos [4] y [5]:

- [4] la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) de la Dsol es no menor de 1,5, pero no mayor de 10,0, y
 [5] Mz/Mn de la Dinsol es no menor de 70 pero no mayor de 300.

- 55 La porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) contiene, como componente principal, un caucho copolimérico que comprende propileno y una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono, y la porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol) contiene, como componente principal, un (co)polímero cristalino a base de propileno que comprende 98,5 a 100% en moles de propileno y de 0 a 1,5% en moles de una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono.

60

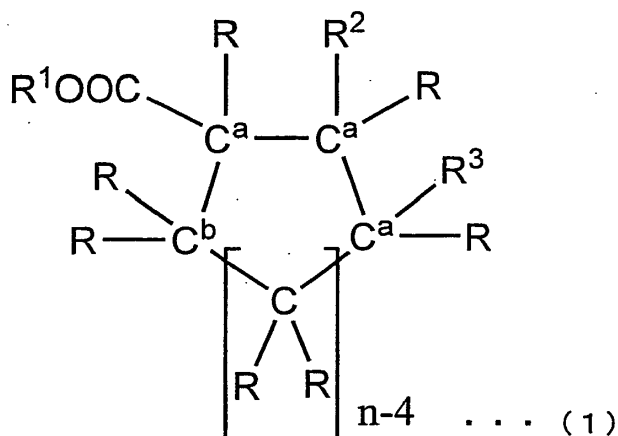
La etapa para preparar el caucho copolimérico comprende la polimerización de propileno y una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono en una etapa.

El copolímero en bloque a base de propileno se obtiene mediante polimerización en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un componente catalizador de titanio sólido (I) que contiene titanio,

magnesio, halógeno, un compuesto éster cíclico (a) representado por la siguiente fórmula (1) y un compuesto éster cíclico (b) representado por la siguiente fórmula (2), un compuesto organometálico (II) que contiene un átomo de metal seleccionado del Grupo 1, el Grupo 2 y el Grupo 13 de la tabla periódica, y si fuera necesario, un donador de electrones (III);

5

[Quim. 1]



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

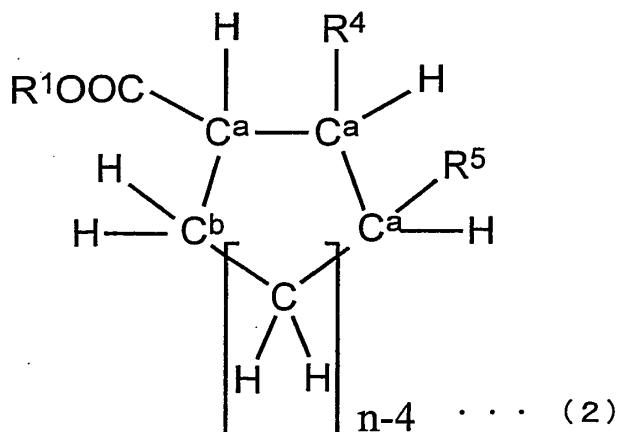
10 R² y R³ son cada uno independientemente COOR¹ o R, al menos uno de R² y R³ es COOR¹, y los enlaces sencillos (el enlace C-C^b, el enlace C^a-C^b en el caso en el que R³ es COOR¹, y el enlace C-C (en el caso en el que n es 6 a 10)) en el esqueleto cíclico pueden ser remplazados cada uno por un enlace doble,

cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono,

15 los R plurales son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y que pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, pero al menos un R no es un átomo de hidrógeno,

20 en un esqueleto del anillo formado a partir de los R plurales unidos entre sí, puede estar contenido un enlace doble, y cuando están contenidos en el esqueleto del anillo dos o más C^a a cada uno de los cuales está unido COOR¹, el número de átomos de carbono para constituir el esqueleto del anillo se encuentra en el intervalo de 5 a 10;

[Quim. 2]

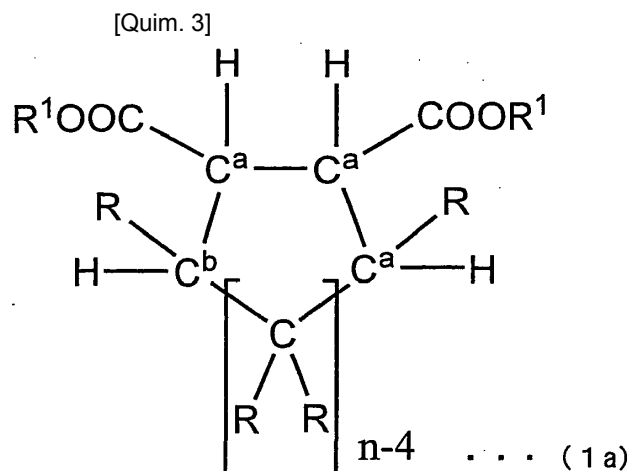


25 en donde n es un número entero de 5 a 10,
 30 R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente COOR¹ o un átomo de hidrógeno, al menos uno de R⁴ y R⁵ es COOR¹, cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono, y los enlaces sencillos (el enlace C-C^b, el enlace C^a-C^b en el caso en el que R⁵ es COOR¹, y el enlace C-C (en el caso en el que n es 6 a 10)) en el esqueleto cíclico pueden ser remplazados cada uno por un enlace doble.

En la fórmula (1) y la fórmula (2), es preferible que todos los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico sean enlaces sencillos. En la fórmula (1) y la fórmula (2), también es preferible que n sea 6.

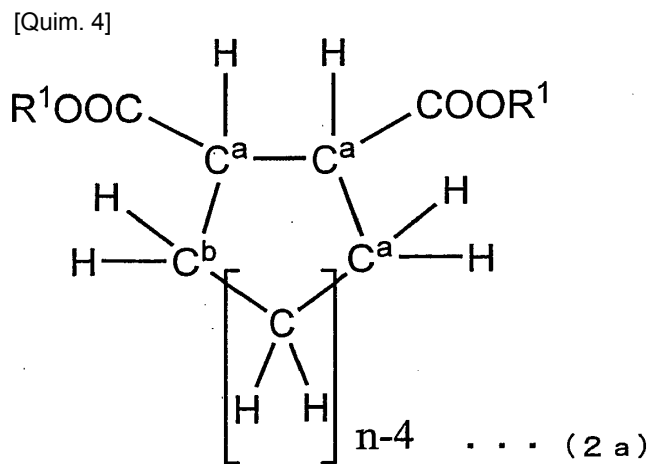
Es preferible que el compuesto éster cíclico (a) esté representado por la siguiente fórmula (1a), y el compuesto éster cíclico (b) esté representado por la siguiente fórmula (2a);

5



en donde n es un número entero de 5 a 10,
 los enlaces sencillos (el enlace C-C (en el caso en el que n es 6 a 10), el enlace C^a-C y el enlace C^b-C) en el esqueleto cíclico pueden ser remplazados cada uno por un enlace doble,
 cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono,
 los R plurales son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y que pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, pero al menos un R no es un átomo de hidrógeno,
 en un esqueleto del anillo formado a partir de los R plurales unidos entre sí, puede estar contenido un enlace doble, y cuando dos o más C^a a cada uno de los cuales está unido COOR¹ están contenidos en el esqueleto del anillo, el número de átomos de carbono que constituye el esqueleto del anillo se encuentra en el intervalo de 5 a 10;

20



25

en donde n es un número entero de 5 a 10,
 cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono, y los enlaces sencillos (el enlace C-C (en el caso en el que n es 6 a 10), el enlace C^a-C y el enlace C^b-C) en el esqueleto cíclico pueden ser remplazados cada uno por un enlace doble.

30

En la fórmula (1a) y la fórmula (2a), es preferible que todos los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico sean enlaces sencillos. En la fórmula (1a) y la fórmula (2a), también es preferible que n sea 6.

La composición de resina de propileno de la presente invención comprende el copolímero en bloque a base de propileno mencionado anteriormente, y una carga inorgánica y/o un elastómero.

El producto moldeado de la presente invención comprende el copolímero en bloque a base de propileno mencionado anteriormente.

Efectos ventajosos de la invención

El copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención puede lograr una alta viscoelasticidad en estado fundido en virtud de un componente de caucho de peso molecular ultra-alto contenido en una pequeña cantidad en el caucho copolimérico de amplia distribución de peso molecular, incluso si se aumenta la fluidez del polímero de propileno de amplia distribución de peso molecular. Como resultado, se puede lograr la estabilización de flujo en el molde durante el moldeo por inyección, y por lo tanto, se ejerce un efecto por el cual la marca de flujo apenas se produce. Al mismo tiempo, se ejerce un efecto por el cual el producto moldeado rara vez adolece de defectos de apariencia de la superficie, tales como ojo de pez y granulosidad debido a que es innecesario aumentar el peso molecular de todo el caucho copolimérico de amplia distribución de peso molecular con el fin de mejorar la aparición de la marca de flujo.

Por otra parte, el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención tiene, como unidad constitutiva, un caucho copolimérico de amplia distribución de peso molecular que contiene un componente de alto peso molecular en peso de caucho, y por lo tanto, se reduce la temperatura de transición vítrea. En virtud de estas propiedades, el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención tiene un efecto por el cual presenta buena resistencia al impacto a baja temperatura.

Además, en virtud de la orientación de cristalización del polímero de propileno amplia distribución de peso molecular que tiene una alta estereorregularidad y una amplia distribución de peso molecular, el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención tiene el efecto por el cual este copolímero tiene una alta rigidez sin deteriorar la resistencia al impacto.

Además, en virtud de la orientación de cristalización del polímero de propileno que tiene una alta estereorregularidad y una amplia distribución de peso molecular, el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención tiene un efecto por el cual un producto moldeado por inyección de este copolímero tiene un bajo coeficiente de expansión lineal y tiene alta precisión dimensional.

Puesto que el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención tiene efectos tales como los mencionados anteriormente, una composición que contiene el copolímero y los productos moldeados obtenidos del mismo puede ser utilizados como materiales de diversos artículos moldeados que tienen excelentes propiedades, en particular artículos moldeados por inyección de gran tamaño tales como elementos del interior o exterior de automóviles y piezas de electrodomésticos.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista esquemática de una forma de artículo moldeado, que se utiliza para la evaluación visual de la marca de flujo de apariencia de un artículo moldeado por inyección.

La Fig. 2 es una vista de un espécimen para la prueba de marca de flujo de apariencia de un artículo moldeado por inyección, obteniéndose dicho espécimen a partir de un copolímero en bloque a base de propileno del Ejemplo 1 (evaluación de la marca de flujo de apariencia: 9,5 puntos).

La Fig. 3 es una vista de un espécimen para la prueba de la marca de flujo de apariencia de un artículo moldeado por inyección, obteniéndose dicha muestra a partir de un copolímero en bloque a base de propileno del Ejemplo Comparativo 2 (evaluación de marca de flujo de apariencia: 3,0 puntos).

Descripción de las realizaciones

El copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, la composición que contiene el copolímero y los productos moldeados obtenidos de los mismos se describen en detalle a continuación.

Copolímero en bloque a base de propileno

El copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención comprende de 5 a 80% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso, más preferiblemente de 10 a 30% en peso, de una porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) y de 20 a 95% en peso, preferiblemente de 50 a 90% en peso, más preferiblemente de 70 a 90% en peso, de una porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol), con la condición de que la cantidad total de la Dsol y la Dinsol es de 100% en peso.

La porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) contiene, como componente principal (más de 50% en peso, preferiblemente de 80 a 100% en peso, más preferiblemente de 90 a 100% en peso), de un caucho copolimérico a base de propileno que comprende propileno y una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono. El contenido de las una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -

olefinas de 4 a 20 átomos de carbono en el caucho copolimérico a base de propileno es mayor que el contenido de las olefinas en el polímero a base de propileno descrito más adelante.

5 La porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol) contiene, como componente principal (más de 50% en peso, preferiblemente de 80 a 100% en peso, más preferiblemente de 90 a 100% en peso), un (co)polímero a base de propileno cristalino. El (co)polímero a base de propileno cristalino es un homopolímero de propileno cristalino o un copolímero a base de propileno cristalino que contiene propileno y no más de 1,5% en moles de una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono.

10 El copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención satisface los requisitos [1] a [3] descritos más adelante, al mismo tiempo, y preferiblemente satisface adicionalmente el requisito de [4] y/o el requerimiento [5] al mismo tiempo. En la presente invención, la "porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol)" indica una porción en el copolímero en bloque a base de propileno, que se está disolviendo en n-decano después de que el copolímero se caliente a 150°C durante 2 horas en n-decano para disolverlo y después se enfríe a 23°C, como se describe en detalle en los ejemplos proporcionados más adelante. En la siguiente descripción, la "porción soluble en n-decano a temperatura ambiente" y la "porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente" a veces se denominan "porción soluble en n-decano" y "porción insoluble en n-decano" para abreviar, respectivamente.

20 El copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención está constituido por un esqueleto (como esqueleto principal) atribuible a propileno y un esqueleto atribuible a una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de las α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Como olefina que constituye el esqueleto atribuible a una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono en el copolímero, es preferible el etileno o una α -olefina de 4 a 10 átomos de carbono, y es más preferible etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno o 1-deceno. Es aún más preferible utilizar uno o más tipos de estas olefinas.

Los requisitos [1] a [3] que deberá satisfacer el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención y los requisitos [4] y [5] que satisface el copolímero cuando se necesite son los siguientes.

- 30 [1] La distribución del peso molecular (Mw/Mn) de la Dsol es no menor de 7,0, pero no mayor de 30.
 [2] La distribución del peso molecular (Mw/Mn) de la Dinsol es no menor de 7,0, pero no mayor de 30, y Mz/Mw de las mismas no es inferior a 6,0 pero no mayor de 20.
 [3] La fracción péntada (mmmm) de la Dinsol no es menos de 93%.
 [4] La viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) de la Dsol es no menor de 1,5, pero no mayor de 10,0.
 35 [5] Mz/Mn de la Dinsol es no menor de 70 pero no mayor de 300.

Los requisitos [1] a [5] del copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención se describen a continuación en detalle.

40 Requisito [1]

El valor de Mw/Mn de la porción soluble en decano (Dsol) en el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, que es un razón de un peso molecular promedio en peso (Mw) a un peso molecular promedio en número (Mn) y se determina a partir de los valores medidos indicados por medio de cromatografía de penetración en gel (GPC), se encuentra en el intervalo de 6,0 a 30, y desde el punto de vista de la compatibilidad de la alta fluidez con la alta tensión en estado fundido, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 6,5 a 20, más preferiblemente de 7,0 a 18.

50 Dado que Mw/Mn de la porción soluble en decano (Dsol) en el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención es alta, este copolímero se caracteriza porque contiene una gran cantidad de un componente de caucho copolimérico de alto peso molecular. Debido a dicha característica, la elasticidad en estado fundido del copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención puede aumentar por el componente de caucho copolimérico de alto peso molecular incluso si el MFR del polímero a base de propileno de amplia distribución de peso molecular es alto. Por lo tanto, tal alto valor de Mw/Mn es ventajoso en la consecución de la compatibilidad de la alta fluidez con la alta tensión en estado fundido.

60 Cuando la fluidez del copolímero en bloque a base de propileno es alta, son posibles el moldeo por inyección para producir productos de gran tamaño y acortamiento del ciclo de moldeo por inyección. Cuando la elasticidad en estado fundido del copolímero en bloque a base de propileno es alta, la apariencia de los artículos moldeados por inyección llega a ser buena, y las propiedades de moldeo por soplado o propiedades de moldeo de espuma llegan a ser buenas, es decir, se hace posible la comunicación procesabilidad de moldeo al copolímero.

El requisito [1] se puede lograr por medio de copolimerización de propileno y una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono en presencia del catalizador de polimerización de olefinas descrito más adelante.

5 El requisito de [1] se puede lograr llevando a cabo la polimerización en etapas plurales, incluso si se utiliza un catalizador de polimerización de olefinas ya conocido, pero en la presente invención, por medio del uso del catalizador de polimerización de olefinas descrito más adelante, se hace posible obtener un copolímero que satisface el requisito deseado incluso en la polimerización de una etapa. En virtud de esto, existe la ventaja de que el componente de caucho copolimérico resultante no es agregado y es apto para ser dispersado más finamente en el copolímero en bloque a base de propileno. Por otra parte, se puede utilizar un aparato de producción de polímero más simple, y esto es ventajoso desde los puntos de vista de la economía y el ahorro de energía. La "polimerización de una etapa" utilizada en la presente memoria significa que la etapa para producir el caucho copolimérico está compuesta por una etapa de un reactor y las condiciones de polimerización en el reactor no se cambian en absoluto.

15 Requisito [2]

El valor de M_w/M_n de la porción insoluble en decano (Dinsol) en el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, determinado a partir de los valores medidos indicados por medio de cromatografía de penetración en gel (GPC), se encuentra en el intervalo de 7,0 a 30, y desde el punto de vista de la retención de la alta rigidez y la resistencia al impacto, el valor de M_w/M_n se encuentra preferiblemente en el intervalo de 7,0 a 20, más preferiblemente 8,0 a 18.

El valor de M_z/M_w de la porción insoluble en decano (Dinsol) en el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, determinado a partir de los valores medidos indicados por medio de cromatografía de penetración en gel (GPC), se encuentra en el intervalo de 6 a 20, preferiblemente 6,5 a 18, más preferiblemente de 7 a 15.

Puesto que la porción insoluble en decano (Dinsol) en el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención tiene un alto valor de M_w/M_n , el copolímero presenta una distribución de peso molecular suficientemente amplia y tiene no solo una capacidad de moldeo, sino también una rigidez excelentes. Adicionalmente, puesto que la porción insoluble en decano tiene un alto valor de M_z/M_w como se ha descrito anteriormente, el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención contiene una gran cantidad de un componente de alto peso molecular, de modo que el copolímero en bloque a base de propileno tiene una alta tensión en estado fundido (MT) y una excelente moldeabilidad.

Tal porción insoluble en decano (Dinsol) en el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención se puede preparar como antes por polimerización de múltiples etapas o mezclando múltiples tipos de polipropilenos, pero es preferible obtenerla por polimerización de una etapa. Cuando la porción insoluble en decano (Dinsol) del copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención se obtiene por polimerización de una etapa, se puede utilizar un aparato de producción más simple de polímero, y esto es económico. Por otra parte, el componente de alto peso molecular no se agrega y se dispersa más finamente en el copolímero en bloque a base de propileno, de modo que la polimerización de una etapa es preferible.

La porción insoluble en decano (Dinsol) en el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención tiene un alto valor de M_w/M_n y contiene una gran cantidad de un componente de alto peso molecular que tiene un alto valor de M_z/M_w y que tiene preferiblemente adicionalmente un alto valor de M_z/M_n que se describe más adelante. Por lo tanto, el componente de alto peso molecular en el copolímero en bloque a base de propileno funciona como un agente de nucleación en el procedimiento de moldeo, e incluso si no se añade un agente de nucleación tal como un polvo de relleno o un polvo de resina, puede obtenerse a veces un producto moldeado que tiene una alta cristalinidad. Especialmente cuando el componente de alto peso molecular se dispersa finamente, la función del agente de nucleación tiende a ser mejorada, de modo que es preferible tal caso.

El requisito [2] se puede lograr mediante la polimerización de 98,5 a 100% en moles de propileno y de 0 a 1,5% en moles de una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono en presencia del catalizador de polimerización de olefinas descrito más adelante.

Requisito [3]

La fracción péntada (mmmm) de la porción insoluble en decano (Dinsol) en el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención es no menor de 93%, preferiblemente no menor de 94%, más preferiblemente no menor de 95%. El límite superior de la fracción péntada es 100%, preferiblemente 99,8%, más preferiblemente 99,5%. Una fracción péntada (mmmm) de menos de 93% no es deseable porque se reduce la rigidez, o en algunos campos de productos tales como películas, no se puede asegurar ocasionalmente la resistencia al calor requerida.

Por ejemplo, en un polímero a base de propileno producido por medio del uso de un catalizador de tricloruro de titanio, la porción insoluble en decano tiene una fracción péntada extremadamente baja de aproximadamente 91 al 92%, aunque se ejerce un efecto atribuible a la ampliación de la distribución de peso molecular, como se describe en la bibliografía de patentes 5 antes mencionada, y por lo tanto, tal polímero no se puede utilizar para productos moldeados por inyección que requieren alta rigidez, tales como materiales de automóviles.

Que el requisito [3] se satisfaga es atribuible al hecho de que están contenidos un compuesto éster cíclico (a) y un compuesto éster cíclico (b) como donadores de electrones en el catalizador de polimerización de olefinas descrito más adelante.

Requisito [4]

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) de la porción soluble en decano (Dsol) en el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención se encuentra por lo general en el intervalo de 1,5 a 10,0, y desde el punto de vista de la optimización del equilibrio entre la resistencia al impacto, la alta fluidez y la alta elasticidad en estado fundido, ésta se encuentra preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 7,0, más preferiblemente 2,5 a 4,0. No es deseable una viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) de menos de 1,5 dl/g puesto que la resistencia al impacto del copolímero en bloque a base de propileno es susceptible de ser rebajada. Si la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) es mayor de 10 dl/g, la fluidez es susceptible de ser bajada o es probable que se produzca ojo de pez, y por lo tanto, a veces se hace difícil la aplicación a artículos de gran tamaño o películas moldeadas inyectadas.

Se ha considerado que es una cuestión de conocimiento común por una persona experta en la técnica que los efectos tales como resistencia al impacto, la alta fluidez y la alta elasticidad en estado fundido pueden ser ejercidos por la adición posterior de un caucho copolimérico a base de propileno que tiene una alta viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) de la porción soluble en decano (Dsol). En este caso, sin embargo, existe el problema de que es probable que se produzca ojo de pez, y desde el punto de vista del deterioro de la apariencia del artículo moldeado, es difícil la industrialización. Por otro lado, en el caso de un copolímero en bloque a base de propileno obtenido polimerizando de forma continua la porción soluble en decano (Dsol) como en la presente invención, el caucho copolimérico se dispersa finamente en todo el copolímero. Por lo tanto, no se produce un defecto tal como el anterior, y además de los efectos anteriores, tales como resistencia al impacto, la alta fluidez y la alta elasticidad en estado fundido del copolímero, se pueden obtener artículos moldeados en los que se ha inhibido la aparición de ojo de pez.

Requisito [5]

El valor de M_z/M_n de la porción insoluble en decano (Dinsol) en el copolímero en bloque a base de polipropileno de la presente invención se encuentra en el intervalo de 70 a 300, preferiblemente de 100 a 250, más preferiblemente 120 a 200.

El polipropileno que tiene un alto valor de M_z/M_n indica que el contenido del componente de alto peso molecular es alto, y se espera que el polipropileno tenga altas posibilidades de alta tensión en estado fundido y una excelente moldeabilidad y rigidez.

Un polímero a base de propileno producido por medio del uso de, por ejemplo, un catalizador de tricloruro de titanio tiene un efecto atribuible a la ampliación de la distribución de peso molecular, como se describe en la bibliografía de patentes 5 antes mencionada, pero la ampliación de la distribución de peso molecular depende en gran medida de aumento de un polímero de bajo peso molecular, de modo que el valor de M_z/M_n del polímero a base de propileno producido por medio del uso de un catalizador de tricloruro de titanio es como máximo de aproximadamente 40. Por consiguiente, el polímero a base de propileno no es adecuado para productos moldeados por inyección tales como materiales de automóviles, que requieren un efecto atribuible a una gran cantidad de un polímero de alto peso molecular como en la presente invención, a saber, una alta rigidez.

El copolímero en bloque a base de propileno que satisface los requisitos [1] a [3] anteriores al mismo tiempo, más preferiblemente además de satisfacer los requisitos de [4] y [5], se prepara preferiblemente mediante el uso de el siguiente catalizador de polimerización de olefinas.

Catalizador de polimerización de olefinas

El copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención se obtiene preferiblemente mediante polimerización en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un componente catalizador de titanio sólido (I), un compuesto organometálico (II) que contiene un átomo de metal seleccionado del Grupo 1, Grupo 2 y el Grupo 13 de la tabla periódica, y si es necesario, un donador de electrones (III). Los componentes del catalizador de polimerización de olefinas se describen a continuación en detalle.

Componente catalizador de titanio sólido (I)

El componente catalizador de titanio sólido (I) para la presente invención contiene titanio, magnesio, halógeno, un compuesto éster cíclico (a) representado por la siguiente fórmula (1) y un compuesto éster cíclico (b) representado por la siguiente fórmula (2).

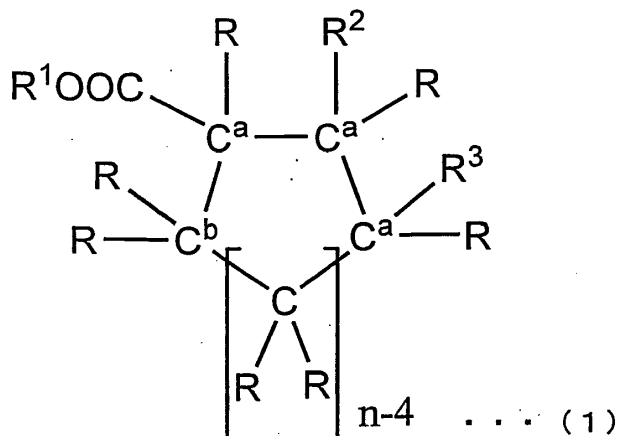
5

Compuesto éster cíclico (a)

El compuesto éster cíclico (a) tiene grupos éster de ácido carboxílico plurales y está representado por la siguiente fórmula (1).

10

[Quim. 5]



15 En la fórmula (1), n es un número entero de 5 a 10, preferiblemente un número entero de 5 a 7, particularmente preferiblemente 6. C^a y C^b son cada uno un átomo de carbono.

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

20 Todos los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico son preferiblemente enlaces sencillos, pero cualquiera de los enlaces sencillos en el esqueleto cíclico, que no sean el enlace C^a-C^a y el enlace C^a-C^b en el caso en el que R³ es R, puede ser reemplazado por un enlace doble. Es decir, el enlace C-C^b, el enlace C^a-C^b en el caso en el que R³ es COOR¹, y el enlace C-C (en el caso en el que n es 6 a 10) en el esqueleto cíclico pueden ser reemplazados cada uno por un enlace doble.

25 Los R¹ plurales son cada uno, independientemente, un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, aún más preferiblemente 4 a 8 átomos de carbono, particularmente preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo tetradecilo, un grupo hexadecilo, un grupo octadecilo y un grupo eicosilo. De éstos, son preferibles un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo y grupo octilo, y son particularmente preferibles un grupo n-butilo y un grupo isobutilo debido a que se puede preparar un copolímero en bloque a base de propileno que tiene una amplia distribución de peso molecular.

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

40 El R distinto de un átomo de hidrógeno es preferiblemente un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono entre ellos, y los ejemplos de los grupos hidrocarbonados de 1 a 20 átomos de carbono incluyen grupos hidrocarbonados alifáticos, grupos hidrocarbonados alicíclicos y grupos hidrocarbonados aromáticos, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo ciclopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo vinilo, un grupo fenilo y un grupo octilo. De éstos, son preferibles los grupos hidrocarbonados alifáticos, y específicamente, son preferibles un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo y un grupo sec-butilo.

45

Por otra parte, los R plurales pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, y en el esqueleto del anillo formado a partir de los R plurales unidos entre sí, puede estar contenido un enlace doble. Cuando están contenidos dos o más C^a a cada uno de los cuales está unido COOR¹ en el esqueleto del anillo, el número de átomos de carbono que constituyen el esqueleto del anillo se encuentra en el intervalo de 5 a 10.

5 Los ejemplos de tales esqueletos de los anillos incluyen el esqueleto de norbornano y el esqueleto de tetraciclododeceno.

10 Además, los R plurales pueden ser cada uno un grupo que contiene una estructura de carbonilo, tal como un grupo éster de ácido carbónico, un grupo alcoxi, un grupo siloxi, un grupo aldehído o un grupo acetilo, y en estos sustituyentes, están contenidos preferiblemente uno o más grupos hidrocarbonados de 1 a 20 átomos de carbono.

Tal compuesto éster cíclico (a) se describe en el folleto de la Publicación Internacional Núm. 2006/077945. Los ejemplos de tales compuestos incluyen:

- 15 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 20 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 25 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 30 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 35 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 40 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 45 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 50 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 55 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 60 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,

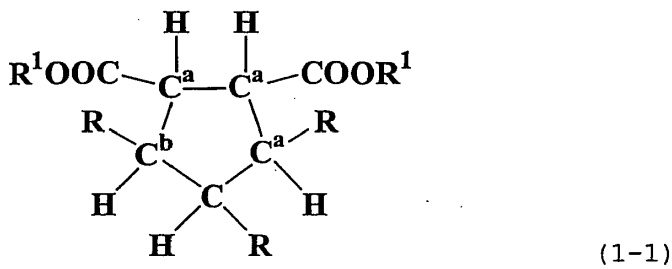
	3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
	3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
	3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
5	3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
	3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
	3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato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

- 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3 metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 5 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 4-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 10 4 metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 15 5-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 5-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 20 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de 3,7-dietilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 25 3-hexilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,7-dihexilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-hexil-7-pentilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-7-N-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metil-7-N-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 30 3-metil-7-N-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metil-7-N-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3-metil-7-N-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-7-N-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3-metil-7-N-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 35 3-metil-7-N-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3 metilciclooctano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3 metilciclodecano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-vinilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-diciclohexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 40 norbornano-2,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 diisobutil-2,3-dicarboxilato de tetraciclododecano,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 45 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 50 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3,6-dihexil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo, y
 3-hexil-6-pentil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo.
- 55 Como ejemplos preferidos, también se pueden citar los siguientes compuestos:
 1,2-diacetato de 3,6-dimetilciclohexano,
 1,2-dibutanato de 3,6-dimetilciclohexano,
 acetato de 3-metil-6-propilciclohexano-1,2-diol,
 1,2-butanato de 3-metil-6-propilciclohexano,
 60 1,2-dibenzoato de 3,6-dimetilciclohexano,
 1,2-ditoluato de 3,6-dimetilciclohexano,
 1,2-dibenzoato de 3-metil-6-propilciclohexano,
 1,2-ditoluato 3-metil-6-propilciclohexano, etc.

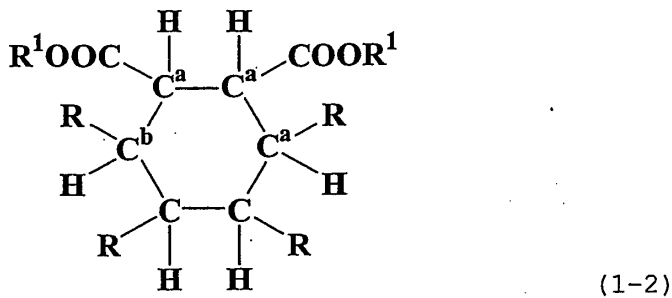
En tales compuestos que tienen una estructura de diéster como antes, están presentes isómeros tales como isómeros cis y trans derivados de los grupos COOR¹ plurales en la fórmula (1), y cualquier estructura de los isómeros tiene un efecto que está de acuerdo con el objeto de la presente invención, pero es preferible un mayor contenido del isómero trans. Cuando el contenido del isómero trans es más alto, no solo se ejerce un efecto de ampliación de la distribución de peso molecular sino también la actividad y la estereorregularidad del polímero resultante tienden a ser más altas.

Como compuestos de éster cíclico (a), son preferibles los compuestos representados por las siguientes fórmulas (1-1) a (1-6).

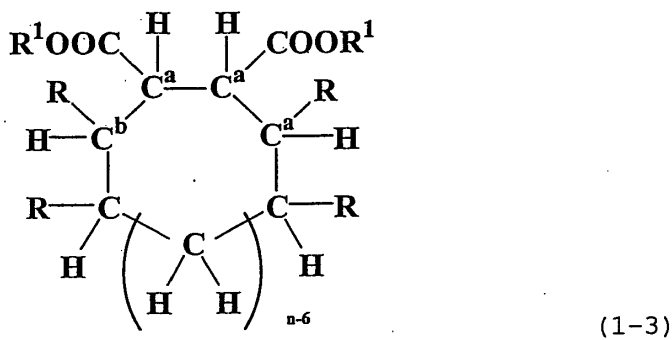
[Quim. 6]



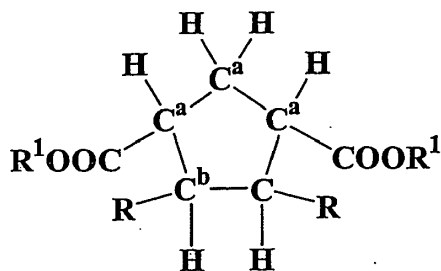
[Quim. 7]



[Quim. 8]

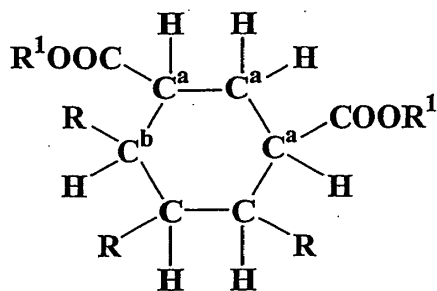


[Quim. 9]



(1-4)

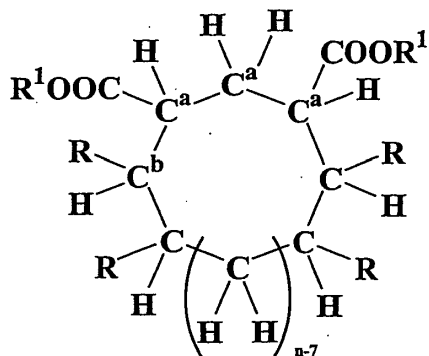
[Quim. 10]



(1-5)

5

[Quim. 11]



(1-6)

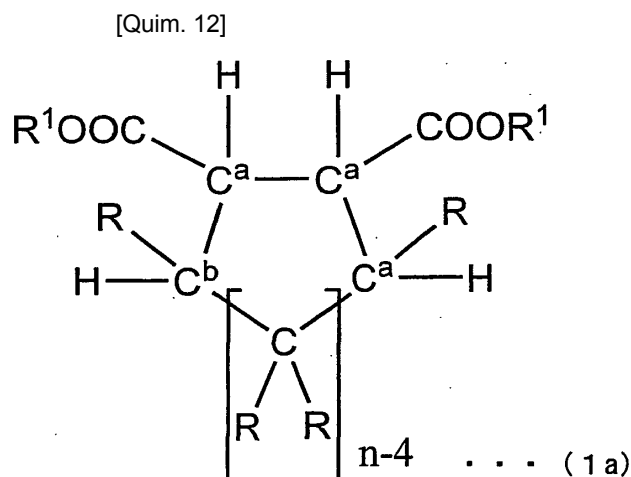
10 Las definiciones de R^1 y R en las fórmulas (1-1) a (1-6) son las mismas que las de la fórmula (1).

En las fórmulas (1-1) a (1-3), los enlaces sencillos en el esqueleto cíclico (excluyendo el enlace C^a-C^a y el enlace C^a-C^b) pueden ser cada uno sustituidos por un enlace doble.

15 En las fórmulas (1-4) a (1-6), los enlaces sencillos en el esqueleto cíclico (excluyendo el enlace C^a-C^a) pueden ser cada uno sustituidos por un enlace doble.

En las fórmulas (1-3) y (1-6), n es un número entero de 7 a 10.

20 Como compuesto éster cíclico (a), es particularmente preferible un compuesto representado por la siguiente fórmula (1a).



Las definiciones de n , R^1 y R en la fórmula (1a) son las mismas que las de la fórmula (1), y los enlaces sencillos en el esqueleto cíclico (excluyendo el enlace C^a-C^a y el enlace C^a-C^b) pueden ser cada uno sustituidos por un enlace doble. Es decir, el enlace $C-C$ (en el caso en el que n es 6 a 10), el enlace C^a-C y el enlace C^b-C en el esqueleto cíclico pueden ser remplazados cada uno por un enlace doble.

Ejemplos de los compuestos representados por la fórmula (1a) incluyen:

- 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-5-etilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3-metil-5-etilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-5-etilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3,5-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,5-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3,5-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-7-etilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3-metil-7-etilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-7-etilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-7-N-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-7-N-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3,7-dietilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,7-dietilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo, y
- 3,7-dietilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo.

- De los compuestos anteriores, son más preferible:
- 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 - 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 - 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 - 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,

3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 5 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo, y
 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo.

10 Estos compuestos se pueden preparar mediante la utilización de la reacción de Diels-Alder.

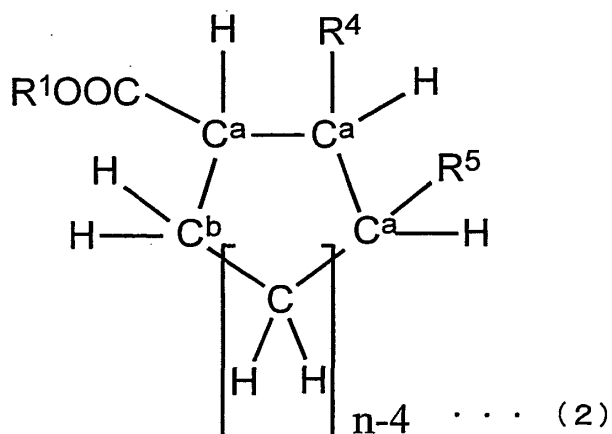
En tales compuestos éster cíclicos (a) que tienen una estructura de diéster como antes, están presentes isómeros tales como los isómeros cis y trans, y cualquier estructura de los isómeros tiene un efecto que está de acuerdo con el objeto de la presente invención, pero es particularmente preferible un mayor contenido de isómero trans debido a que no solo se ejerce un efecto de ampliación de la distribución de peso molecular sino también la actividad y la estereorregularidad del polímero resultante tiende a ser más alta. En los isómeros cis y trans, la proporción del isómero trans no es preferiblemente menor de 51%. El límite inferior es más preferentemente 55%, aún más preferentemente 60%, particularmente preferentemente 65%. Por otro lado, el límite superior es preferentemente 100%, más preferentemente 90%, aún más preferentemente 85%, particularmente preferentemente 79%.

20 Compuesto éster cíclico (b)

El compuesto éster cíclico (b) tiene grupos éster de ácido carboxílico plurales y está representado por la siguiente fórmula (2).

25

[Quim. 13]



30 En la fórmula (2), n es un número entero de 5 a 10, preferiblemente un número entero de 5 a 7, particularmente preferiblemente 6. C^a y C^b son cada uno un átomo de carbono.

35 Todos los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico son preferiblemente enlaces sencillos, pero cualquiera de los enlaces sencillos en el esqueleto cíclico, que no sean el enlace C^a-C^a y el enlace C^a-C^b en el caso en el que R⁵ es un átomo de hidrógeno, puede ser reemplazado por un enlace doble. Es decir, el enlace C^a-C^a, el enlace C^a-C^b en el caso en el que R⁵ es COOR¹ y el enlace C-C (en el caso en el que n es 6 a 10) en el esqueleto cíclico pueden ser reemplazados cada uno por un enlace doble.

40 R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente COOR¹ o un átomo de hidrógeno, al menos uno de R⁴ y R⁵ es COOR¹, y cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono.

45 Los R¹ plurales son cada uno, independientemente, un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, aún más preferiblemente 4 a 8 átomos de carbono, particularmente preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo tetradecilo, un grupo hexadecilo, un grupo octadecilo y un grupo eicosilo. De éstos, son preferibles un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo y un grupo octilo, y

son particularmente preferibles un grupo n-butilo y un grupo isobutilo debido a que se puede preparar un copolímero en bloque a base de propileno que tiene una amplia distribución de peso molecular.

Los ejemplos de tales compuestos éster cíclicos (b) incluyen:

- 5 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 10 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 15 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 20 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 ciclopentano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 ciclopentano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 25 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 cicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 30 cicloheptano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 ciclooctano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclodecano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 35 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 40 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 4-ciclohexeno-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohexeno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 45 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 50 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 55 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 4-ciclohepteno-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohepteno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 5-cicloocteno-1,2-dicarboxilato de dietilo, y
 6-ciclodeceno-1,2-dicarboxilato de dietilo.

60

Como ejemplos preferidos, se pueden mencionar también los siguientes compuestos:

- 1,2-diacetato de ciclohexano,
- 1,2-dibutanato de ciclohexano,
- 1,2-dibenzoato de ciclohexano,

1,2-ditoluato de ciclohexano, etc.

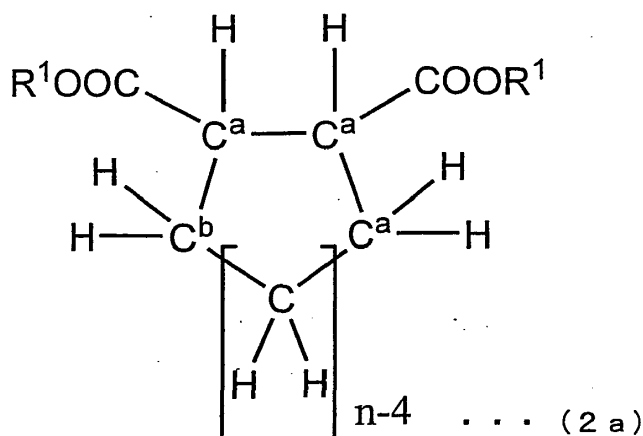
En tales compuestos éster cíclicos que tienen una estructura de diéster como antes, están presentes isómeros tales como isómeros cis y trans, y cualquier estructura de los isómeros tiene un efecto que está de acuerdo con el objeto de la presente invención. En los isómeros cis y trans, la proporción del isómero trans no es preferiblemente menor de 51%. El límite inferior es más preferentemente 55%, aún más preferiblemente 60%, particularmente preferible 65%. Por otro lado, el límite superior es preferiblemente 100%, más preferiblemente 90%, aún más preferiblemente 85%, particularmente preferiblemente 79%. Aunque la razón no está clara, se supone que las variaciones de los isómeros estéricos descritos más adelante se encuentran en la región adecuada para la ampliación de la distribución de peso molecular.

En particular, la pureza del isómero trans de un diéster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico en donde n en la fórmula (2) es 6 se encuentra en el intervalo anterior.

Si la pureza isómero trans es menor de 51%, el efecto de la ampliación de la distribución de peso molecular, la actividad, la estereoespecificidad, etc. a veces se vuelve insuficiente. Si la pureza del isómero trans supera 79%, el efecto de la ampliación de la distribución de peso molecular a veces se hace insuficiente. Es decir, una pureza del isómero trans del intervalo anterior es frecuentemente ventajosa en la consecución de la compatibilidad del efecto de ampliación de la distribución de peso molecular del polímero resultante con la actividad del catalizador y la alta estereorregularidad del polímero resultante a un alto nivel.

Como compuesto éster cíclico (b), es especialmente preferible un compuesto que tiene una estructura de diéster de ácido cicloalcano-1,2-dicarboxílico o una estructura de diéster de ácido cicloalqueno-1,2-dicarboxílico, estando cada estructura representada por la siguiente fórmula (2a).

[Quim. 14]



En la fórmula (2a), n y R¹ son los mismos que antes (es decir, tienen las mismas definiciones que en la fórmula (2)), y los enlaces sencillos en el esqueleto cíclico (enlaces sencillos excluyendo el enlace C^a-C^a y el enlace C^a-C^b, es decir, el enlace C-C^a, el enlace C-C^b y el enlace C-C (en el caso en el que n es 6 a 10)) pueden ser cada uno sustituidos por un enlace doble.

Los ejemplos de los compuestos representados por la fórmula (2a) incluyen:

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

De los compuestos anteriores, son más preferible:
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,

ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo, y
ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo.

5 La razón es que estos compuestos no solo exhiben comportamiento catalítico sino también se pueden preparar de manera relativamente económica utilizando la reacción de Diels-Alder.

Los compuestos éster cíclicos (a) y los compuestos éster cíclicos (b) se pueden utilizar individualmente por separado o combinando dos o más tipos.

10 La razón molar combinada entre el compuesto éster cíclico (a) y el compuesto éster cíclico (b), esto es, $\frac{\text{compuesto éster cíclico (a)}}{\text{compuesto éster cíclico (a)} + \text{compuesto éster cíclico (b)}} \times 100$ (% en moles), es preferiblemente no menor de 10% en moles, más preferiblemente no menor de 30% en moles, aún más preferiblemente no menor de 40% en moles, particularmente preferiblemente de 50% en moles. El límite superior es preferiblemente 99% en moles, más preferiblemente 90% en moles, aún más preferiblemente 85% en moles, particularmente preferiblemente 80% en moles.

20 El componente catalizador de titanio sólido (I) de la presente invención puede proporcionar un polímero de olefina que tiene una distribución de peso molecular muy amplia en las condiciones de una razón molar combinada del compuesto éster cíclico (a) en un amplio intervalo, es decir, incluso si el contenido del compuesto éster cíclico (a) en el componente catalizador de titanio sólido (I) es bajo. Aunque la razón de este efecto no está clara, los autores de la presente invención han supuesto lo siguiente.

25 Es obvio que el compuesto éster cíclico (a) tiene un número extremadamente grande de variaciones de estructuras estéricas que se pueden formar, debido a la presencia del sustituyente R, en comparación con el compuesto éster cíclico (b). Por este motivo, se cree que la influencia del compuesto éster cíclico (a) en la distribución de peso molecular se convierte en dominante, e incluso si la razón molar combinada es baja, se puede conseguir un polímero de olefina que tiene una distribución de peso molecular extremadamente amplia.

30 Por otro lado, el compuesto éster cíclico (a) y el compuesto éster cíclico (b) son relativamente similares en estructura, y por lo tanto, con respecto a las propiedades básicas tales como la actividad y la estereoregularidad, estos compuestos apenas tienen influencia sobre sus efectos mutuos (cuando se utilizan compuestos que tienen estructuras diferentes, hay muchos casos en los que la actividad, la estereorregularidad o similares cambia violentamente o el efecto de un compuesto pasa a ser dominante).

35 Por este motivo, el componente catalizador de titanio sólido (I) para uso en la presente invención puede proporcionar un polímero de olefina que tiene una distribución de peso molecular muy amplia y alta estereorregularidad con alta actividad incluso si el contenido del compuesto éster cíclico (a) es bajo.

40 El copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención es un polímero de una amplia distribución de peso molecular. La razón es desconocida en la actualidad, pero se puede suponer una causa tal como la descrita a continuación.

45 Se sabe que la estructura hidrocarbonada cíclica forma diversas estructuras estéricas tales como forma de silla y la forma del bote. Si la estructura cíclica tiene un sustituyente, las variaciones de las estructuras estéricas que pueden adoptar aumentan adicionalmente. Por otra parte, si el enlace entre un átomo de carbono al que está unido un grupo éster (grupo COOR¹) y el otro átomo de carbono al que está unido un grupo éster (grupo COOR¹) entre los átomos de carbono que constituyen el esqueleto cíclico del compuesto éster cíclico es un enlace sencillo, aumentan las variaciones de las estructuras estéricas que pueden adoptar. Que se puedan adoptar tales diversas estructuras estéricas como antes conduce a la formación de diversas especies activas en el componente catalizador de titanio sólido (I). Como resultado, cuando la polimerización de olefinas se lleva a cabo utilizando el componente catalizador de titanio sólido (I), se puede preparar de una sola vez un polímero de olefina que tiene diversos pesos moleculares. Es decir, se puede preparar un copolímero en bloque a base de propileno que tiene una amplia distribución de peso molecular.

55 En la presente invención, los compuestos de éster cíclico (a) y (b) se pueden formar durante el curso de la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I). Por ejemplo, en la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I), se proporciona una etapa en la que se ponen en contacto sustancialmente los anhídridos de ácidos carboxílicos o dihaluros de ácidos carboxílicos correspondientes a los compuestos éster cíclicos (a) y (b) con el alcohol correspondiente, por medio de lo cual los compuestos éster cíclicos (a) y (b) se pueden incorporar al componente catalizador de titanio sólido.

60 En la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) para uso en la presente invención, se utilizan un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio además de los compuestos éster cíclicos anteriores (a) y (b). Por

otra parte, el componente catalizador (c) y el componente catalizador (d) descritos más adelante se pueden utilizar combinados, siempre que no se vea afectado el objeto de la presente invención.

Compuesto de magnesio

Ejemplos de los compuestos de magnesio para su uso en la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) en la presente invención incluyen compuestos de magnesio de conocimiento público, p. ej., haluros de magnesio, tales como cloruro de magnesio y bromuro de magnesio; haluros de alcoximagnesio, tales como cloruro de metoximagnesio, cloruro de etoximagnesio y cloruro de fenoximagnesio; alcoximagnesios, tales como etoximagnesio, isopropoximagnesio, butoximagnesio y 2-etilhexoximagnesio; ariloximagnesios, tales como fenoximagnesio y; sales de magnesio de ácidos carboxílicos, tales como estearato de magnesio.

Estos compuestos de magnesio se pueden usar solos o se pueden usar combinando dos o más tipos. Por otra parte, estos compuestos de magnesio pueden ser compuestos complejos o compuestos dobles con otros metales, o mezclas con otros compuestos metálicos.

De éstos, son preferibles los compuestos de magnesio que contienen halógeno, y se utiliza preferiblemente el haluro de magnesio, en particular cloruro de magnesio. Además, también se utiliza preferiblemente un alcoximagnesio tal como etoximagnesio. El compuesto de magnesio puede ser un compuesto derivado de otras sustancias, por ejemplo, un compuesto obtenido poniendo en contacto un compuesto orgánico de magnesio con haluro de titanio, haluro de silicio, alcohol halogenado o similar, tal como el reactivo de Grignard. Cuando el alcoximagnesio se combina con tetraalcoxítitanio o similar, es preferible hacer reaccionar el alcoximagnesio con tetracloruro de silicio o similar como agente de halogenación para convertirlo en haluro de magnesio.

Compuesto de titanio

El compuesto de titanio es, por ejemplo, un compuesto de titanio tetravalente representado por la siguiente fórmula:



en donde R es un grupo hidrocarbonado, X es un átomo de halógeno, y $0 \leq g \leq 4$.

Más específicamente, se pueden mencionar, por ejemplo, tetrahaluros de titanio, tales como TiCl_4 y TiBr_4 ; haluros de alcoxítitanio, tales como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$ y $\text{Ti}(\text{O-isoC}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$; dihaluros de alcoxítitanio, tales como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ y $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$; monohaluros de alcoxítitanio, tales como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{ONC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ y $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, y tetraalcoxítitanios, tales como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ y $\text{Ti}(\text{O-2-etilhexilo})_4$.

De éstos, son preferibles los tetrahaluros de titanio, y es particularmente preferible el tetracloruro de titanio. Estos compuestos de titanio se pueden utilizar individualmente o se pueden utilizarse combinando dos o más tipos.

En cuanto a tales compuestos de magnesio y compuestos de titanio, también se pueden mencionar los compuestos descritos en detalle, por ejemplo, en las bibliografías de patentes 1 y 2 antes mencionadas.

Para la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) de la presente invención, se pueden utilizar los procedimientos de conocimiento público sin ninguna restricción, excepto para el uso de los compuestos éster cíclicos (a) y (b). Los ejemplos de los procedimientos preferidos incluyen los siguientes procedimientos (P-1) a (P-4).

El procedimiento (P-1) que comprende poner en contacto un aducto sólido compuesto de un compuesto de magnesio y un componente de catalizador (c) con los compuestos éster cíclicos (a) y (b) y un compuesto de titanio líquido en estado de suspensión en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte.

El procedimiento (P-2) que comprende poner en contacto un aducto sólido compuesto de un compuesto de magnesio y un componente de catalizador (c) con los compuestos éster cíclicos (a) y (b) y un compuesto de titanio líquido una pluralidad de veces.

El procedimiento (P-3) que comprende poner en contacto un aducto sólido compuesto de un compuesto de magnesio y un componente de catalizador (c) con los compuestos éster cíclicos (a) y (b) y un compuesto de titanio líquido una pluralidad de veces en estado de suspensión en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte.

El procedimiento (P-4) comprende poner en contacto un compuesto de magnesio líquido compuesto de un compuesto de magnesio y un componente de catalizador (c) con un compuesto de titanio líquido y los compuestos éster cíclicos (a) y (b).

- 5 En la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I), la temperatura de reacción se encuentra preferiblemente en el intervalo de -30°C a 150°C, más preferiblemente de -25°C a 140°C, aún más preferiblemente de -25°C a 130°C.

10 La preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) puede llevarse a cabo en presencia de un medio de conocimiento público, cuando sea necesario. Los ejemplos de los medios incluyen hidrocarburos aromáticos que tienen una ligera polaridad, tal como tolueno, e hidrocarburos alifáticos de conocimiento público y e hidrocarburos alicíclicos, tales como heptano, hexano, octano, decano y ciclohexano. De éstos, son medios preferidos los hidrocarburos alifáticos.

- 15 Cuando se lleva a cabo la reacción de polimerización de olefinas utilizando el componente catalizador de titanio sólido (I) preparado como antes, el efecto de obtención de un polímero de una amplia distribución de peso molecular es compatible con la actividad del catalizador y la alta estereorregularidad del polímero resultante a un nivel más alto.

20 Componente catalizador (c)

El componente catalizador (c) utilizado para formar el aducto sólido o el compuesto de magnesio líquido es preferiblemente un compuesto de conocimiento público capaz de solubilizar el compuesto de magnesio antes mencionado a una temperatura de la temperatura ambiente a aproximadamente 300°C, y los ejemplos preferidos de tales compuestos incluyen alcoholes, aldehídos, aminas, ácidos carboxílicos y mezclas de los mismos. En cuanto a tales compuestos, se pueden mencionar los compuestos descritos en detalle por ejemplo, en las bibliografías de patentes 1 y 2 antes mencionadas.

Los ejemplos de los alcoholes que tienen una capacidad para solubilizar el compuesto de magnesio incluyen:
 30 alcoholes alifáticos, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, etilenglicol, 2-metilpentanol, 2-etilbutanol, n-heptanol, n-octanol, 2-etilhexanol, decanol y dodecanol;
 alcoholes alicíclicos, tales como ciclohexanol y metilciclohexanol;
 alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico y alcohol metilbencilo; y
 35 alcoholes alifáticos con un grupo alcoxi, tales como n-butil-cellosolve.

Los ejemplos de los ácidos carboxílicos incluyen ácidos carboxílicos orgánicos que tienen 7 o más átomos de carbono, tales como el ácido caprílico y el ácido 2-etilhexanoico.

Los ejemplos de los aldehídos incluyen aldehídos que tienen 7 o más átomos de carbono, tales como el aldehído cáprico y el aldehído 2-etilhexílico.

Los ejemplos de las aminas incluyen aminas que tienen 6 o más átomos de carbono, tales como heptilamina, octilamina, nonilamina, laurilamina y 2-etilhexilamina.

- 45 En cuanto a los componentes catalizadores (c), son preferibles los alcoholes anteriores, y son particularmente preferibles etanol, propanol, butanol, isobutanol, hexanol, 2-etilhexanol y decanol.

Las cantidades del compuesto de magnesio y el componente catalizador (c) utilizados para preparar el aducto sólido o el compuesto de magnesio líquido variará dependiendo de los tipos de los mismos, las condiciones de contacto, etc., pero el compuesto de magnesio se utiliza en una cantidad de 0,1 a 20 moles/litro, preferiblemente de 0,5 a 5 moles/litro, sobre la base de la unidad de volumen del componente de catalizador (c). Se puede utilizar combinado un medio inerte para el aducto sólido, cuando sea necesario. Los ejemplos preferidos de los medios incluyen compuestos hidrocarbonados de conocimiento público, tales como heptano, hexano, octano y decano.

55 La razón entre el magnesio en el aducto sólido resultante o el compuesto de magnesio líquido y el componente catalizador (c) no puede definirse indiscriminadamente, ya que varía dependiendo del tipo de compuesto utilizado. Sin embargo, la cantidad del componente de catalizador (c) no es preferiblemente menor de 2,0 moles, más preferiblemente no menor de 2,2 moles, aún más preferiblemente no menor de 2,3 moles, particularmente preferiblemente no menor de 2,4 moles pero no mayor de 5 moles, sobre la base de 1 mol de magnesio en el compuesto de magnesio.

60 Éster de ácido carboxílico aromático y/o compuesto que tiene dos o más enlaces éter a través de átomos de carbono plurales

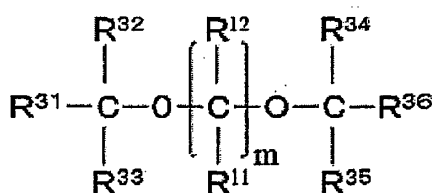
El componente catalizador de titanio sólido (I) de la presente invención puede contener adicionalmente un éster de ácido carboxílico aromático y/o un compuesto que tiene dos o más enlaces éter a través de átomos de carbono plurales (también denominado en lo sucesivo "componente de catalizador (d)"). Cuando el componente catalizador de titanio sólido (I) de la presente invención contiene el componente catalizador (d), la actividad catalítica se puede reforzar a veces, la estereorregularidad puede aumentar a veces, y la distribución del peso molecular puede ampliarse a veces adicionalmente.

En cuanto a tales componentes catalizadores (d), se puede utilizar sin ningún tipo de restricción ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos y compuestos de poliéter de conocimiento público que se han utilizado preferiblemente para un catalizador de polimerización de olefina en el pasado, tales como los compuestos descritos por ejemplo, en la bibliografía de patentes 1 antes mencionada y la Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 354714/2001.

Los ejemplos de los ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos incluyen monoésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como éster de ácido benzoico (benzoato de etilo o similares) y éster de ácido toluico, y ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, tales como ésteres de ácido ftálico. De éstos, son preferibles los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, y son más preferibles los ésteres de ácido ftálico. En cuanto a los ésteres de ácido ftálico, son preferibles los alquilésteres de ácido ftálico, tales como ftalato de etilo, ftalato de n-butilo, ftalato de isobutilo, ftalato de hexilo y ftalato heptilo, y es particularmente preferible el ftalato de diisobutilo.

El compuesto de poliéter es más específicamente un compuesto representado por la siguiente fórmula (3).

[Quim. 15]



En la fórmula (3), m es un número entero de 1 a 10, más preferiblemente un número entero de 3 a 10, particularmente preferiblemente un número entero de 3 a 5. R¹¹, R¹² y R³¹ a R³⁶ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un sustituyente que tiene al menos un elemento seleccionado entre carbono, hidrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitrógeno, azufre, fósforo, boro y silicio.

R¹¹ y R¹² son cada uno preferiblemente un grupo hidrocarbonado de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo hidrocarbonado de 2 a 6 átomos de carbono, y R³¹ a R³⁶ son cada uno preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado de 1 a 6 átomos de carbono.

R¹¹ y R¹² son cada uno específicamente un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo isopentilo, grupo neopentilo, grupo hexilo, grupo heptilo, grupo octilo, grupo 2-etilhexilo, grupo decilo, grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo, y son cada uno preferiblemente un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo o un grupo isobutilo.

R³¹ a R³⁶ son cada uno específicamente átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo o un grupo isobutilo, y son cada uno preferiblemente átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

Grupos arbitrarios de R¹¹, R¹² y R³¹ a R³⁶, preferiblemente, R¹¹ y R¹², pueden formar un anillo que no sea un anillo de benceno en cooperación, y en la cadena principal, puede estar contenido un átomo distinto de carbono.

Los ejemplos de los compuestos que tienen dos o más enlaces éter incluyen:

dialcoxipropanos monosustituídos, tales como

2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,

2-s-butil-1,3-dimetoxipropano, y

2-cumil-1,3-dimetoxipropano;

dialcoxipropanos disustituídos, tales como

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

2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano,

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

2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano,

- 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano,
 2,2-di-s-butil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano,
 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, y
 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano;
 dialcoxialcanos, tales como
 2,3-diciclohexil-1,4-dimetoxibutano,
 2,3-diciclohexil-1,4-dietoxibutano,
 2,3-diisopropil-1,4-dietoxibutano,
 2,4-difenil-1,5-dimetoxipentano,
 2,5-difenil-1,5-dimetoxihexano,
 2,4-diisopropil-1,5-dimetoxipentano,
 2,4-diisobutil-1,5-dimetoxipentano, y
 2,4-diisoamilico-1,5-dimetoxipentano;
 trialcoxialcanos, tales como
 2-metil-2-metoximetil-1,3-dimetoxipropano,
 2-ciclohexil-2-etoximetil-1,3-dietoxipropano, y
 2-ciclohexil-2-metoximetil-1,3-dimetoxipropano; y
 dialcoxicicloalcanos, tales como
 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxi-4-ciclohexeno,
 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxi-4-ciclohexeno,
 2-ciclohexil-2-metoximetil-1,3-dimetoxi-4-ciclohexeno,
 2-isopropil-2-metoximetil-1,3-dimetoxi-4-ciclohexeno
 2-isobutil-2-metoximetil-1,3-dimetoxi-4-ciclohexeno,
 2-ciclohexil-2-etoximetil-1,3-dimetoxi-4-ciclohexeno
 2-isopropil-2-etoximetil-1,3-dimetoxi-4-ciclohexeno, y
 2-isobutil-2-etoximetil-1,3-dimetoxi-4-ciclohexeno.

De éstos, son preferibles los 1,3-diéteres, y son particularmente preferibles

- 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano,
 2-isopropil-2-isopentilo-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano y
 2,2-bis (ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano.

Estos compuestos se pueden utilizar individualmente o se pueden utilizar combinando dos o más tipos.

Se puede considerar que los compuestos éster cíclicos (a) y (b), el componente de catalizador (c) y el componente de catalizador (d) pertenecen a los componentes denominados donadores de electrones por los expertos en la técnica. Se sabe que los componentes donadores de electrones exhiben un efecto de mejora de la estereorregularidad del polímero resultante, un efecto de control de la distribución de la composición del polímero resultante, un efecto coagulante de control de la forma de las partículas o del diámetro de partícula de partículas de catalizador, etc., manteniendo alta la actividad del catalizador.

Se cree que los compuestos éster cíclicos (a) y (b) presentan adicionalmente un efecto de control de la distribución de peso molecular, ya que ellos mismos son donadores de electrones.

En el componente catalizador de titanio sólido (I) de la presente invención, se desea que la razón de halógeno/titanio en átomos (es decir, el número de moles de átomos de halógeno/número de moles de átomos de titanio) se encuentre en el intervalo de 2 a 100, preferiblemente de 4 a 90,
 se desea que la razón en moles del compuesto éster cíclico (a)/titanio (es decir, número de moles de compuesto éster cíclico (a)/número de moles de átomos de titanio) y la razón en moles del compuesto éster cíclico (b)/titanio (es decir, número de moles del compuesto éster cíclico (b)/número de moles de átomo de titanio) se encuentre cada una en el intervalo de 0,01 a 100, preferiblemente de 0,2 a 10, y
 se desea que la razón en moles del componente catalizador (c)/átomo de titanio se encuentra en el intervalo de 0 a 100, preferiblemente de 0 a 10.

Las razones preferidas entre el compuesto éster cíclico (a) y el compuesto éster cíclico (b) son las siguientes. El límite inferior del valor (% en moles) de $100 \times \text{compuesto éster cíclico (a)} / (\text{compuesto éster cíclico (a)} + \text{compuesto éster cíclico (b)})$ es de 5% en moles, preferiblemente de 25% en moles, más preferiblemente de 40% en moles,

particularmente preferiblemente de 50% en moles. El límite superior del mismo es de 99% en moles, preferiblemente de 90% en moles, más preferiblemente de 85% en moles, particularmente preferiblemente de 80% en moles.

5 Se desea que la razón de magnesio/titanio en átomos (es decir, número de moles de átomos de magnesio/número de moles de átomos de titanio) se encuentre en el intervalo de 2 a 100, preferiblemente de 4 a 50.

10 El contenido de los componentes que pueden estar contenidos además de los compuestos éster cíclicos (a) y (b) antes mencionados, tales como el componente catalizador (c) y el componente de catalizador (d), es preferiblemente no más de 20% en peso, más preferiblemente no más de 10% en peso, en base a 100% en peso de los compuestos éster cíclicos (a) y (b).

15 En cuanto a las condiciones más detalladas para la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I), se puede utilizar preferiblemente las mismas condiciones que las descritas por ejemplo, en el documento EP585869A1 (Patente Europea Abierta a la Inspección Pública Núm. 0585869) y en la bibliografía de patentes 2 mencionada anteriormente, excepto para el uso de los compuestos éster cíclicos (a) y (b).

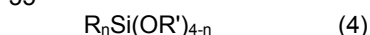
Componente catalizador de compuesto organometálico (II)

20 El componente catalizador de compuesto organometálico (II) es un compuesto organometálico que contiene un átomo de metal seleccionado del Grupo 1, Grupo 2 y Grupo 13 de la tabla periódica. Específicamente, se pueden utilizar un compuesto que contiene un metal del Grupo 13, tal como un compuesto de organoaluminio, un alquilato de un complejo de un metal de Grupo 1 y aluminio, un compuesto organometálico de un metal del Grupo 2, etc. De estos, es preferible un compuesto de organoluminio.

25 Los ejemplos preferidos de los componentes catalizadores de compuesto organometálico (II) incluyen los componentes catalizadores de compuestos organometálicos descritos en las bibliografías conocidas públicamente tal como el documento EP585869A1 anteriormente mencionado.

30 Donador de electrones (III)

El catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención puede contener adicionalmente un donador de electrones (III) cuando sea necesario, además del componente catalizador de compuesto organometálico (II) anterior. El donador de electrones (III) es preferiblemente un compuesto orgánico de silicio. El compuesto orgánico de silicio es, por ejemplo, un compuesto representado por la siguiente fórmula (4):

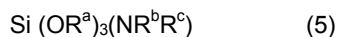


en donde R y R' son cada uno un grupo hidrocarbonado, y n es un número entero de $0 < n < 4$.

40 En cuanto a tales compuestos orgánicos de silicio representados por la fórmula (4), se utilizan diisopropildimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butilmetildietoxisilano, t-amilmetildietoxisilano, dicitlohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, t-butiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, 2-metilciclopentiltrimetoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, dicitlohexildimetoxisilano, dicitlohexildietoxisilano, tricitlohexildimetoxisilano, dicitlohexilmetildimetoxisilano, dicitlohexildietoxisilano, ciclopentildimetiletoxosilano, etc.

De éstos, se utilizan preferiblemente viniltrietoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitlohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano y dicitlohexildietoxisilano.

50 Un compuesto de silano representado por la siguiente fórmula (5), que se describe en el folleto de la Publicación Internacional Núm. 2004/016662, es también un ejemplo preferido del compuesto orgánico de silicio.



55 En la fórmula (5), R^a es un grupo hidrocarbonado de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado de 1 a 6 átomos de carbono o similares, particularmente preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático saturado de 2 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de tales grupos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo ciclopentilo, un grupo n-hexilo y un grupo ciclohexilo. De éstos, es particularmente preferible un grupo etilo.

60 En la fórmula (5), R^b es un grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o similares. Los ejemplos de los mismos incluyen átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un

grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo ciclopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo ciclohexilo y un grupo octilo. De éstos, es particularmente preferible un grupo etilo.

5 En la fórmula (5), R^c es un grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado de 1 a 12 átomos de carbono o similares. Los ejemplos de los mismos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo ciclopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo ciclohexilo y un grupo octilo. De éstos, es particularmente preferible un grupo etilo.

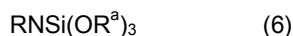
10

Ejemplos de los compuestos representados por la fórmula anterior (5) incluyen:

dimetilaminotrietoxisilano,
 dietilaminotrietoxisilano,
 dimetilaminotrimetoxisilano,
 15 dietilaminotrimetoxisilano,
 dietilaminotri-n-propoxisilano,
 di-n-propilaminotrietoxisilano,
 metil-N-propilaminotrietoxisilano,
 t-butilaminotrietoxisilano,
 20 etil-N-propilaminotrietoxisilano,
 etil-iso-propilaminotrietoxisilano, y
 metiletilaminotrietoxisilano.

Otro ejemplo del compuesto orgánico de silicio es un compuesto representado por la siguiente fórmula (6).

25



En la fórmula (6), RN es un grupo amino cíclico, y este grupo amino cíclico es, por ejemplo, un grupo perhidroquinolino, un grupo perhidroisoquinolino, un grupo 1,2,3,4-tetrahidroquinolino, un grupo 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolino o un grupo octametenimino. R^a es el mismo grupo que se ha definido en la fórmula (5). Los ejemplos de los compuestos representados por la fórmula anterior (6) incluyen:

30

(perhidroquinolino)trietoxisilano,
 (perhidroisoquinolino)trietoxisilano,
 (1,2,3,4-tetrahidroquinolino)trietoxisilano,
 35 (1,2,3,4-tetrahidroisoquinolino)trietoxisilano, y
 octameteniminotrietoxisilano.

Estos compuestos orgánicos de silicio se pueden usar combinando dos o más tipos.

40 Otro ejemplo preferido del compuesto útil como donador de electrones (III) es el éster de ácido carboxílico aromático y/o el compuesto que tiene dos o más enlaces éter a través de átomos de carbono plurales (compuesto poliéter), que se define como componente de catalizador (d).

45 El catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención puede contener adicionalmente, además de los componentes anteriores, otros componentes útiles para la polimerización de olefinas, cuando sea necesario. Los ejemplos de otros componentes incluyen un portador tal como sílice, un agente antiestático, un coagulante de partículas y un estabilizador de almacenamiento. Por ejemplo, cuando las partículas se forman por medio del uso de cloruro de magnesio y etanol, se utiliza diestearato de sorbitán como compuesto preferido del coagulante de partículas.

50

Procedimiento para la preparación del copolímero en bloque a base de propileno

El procedimiento para preparar el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención no está restringido específicamente, siempre y cuando el copolímero en bloque a base de propileno satisfaga los requisitos [1] a [3] y además, preferiblemente, satisfaga los requisitos [4] y [5].

55

En el procedimiento para preparar el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, la polimerización puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador prepolimerizado que se obtiene mediante prepolimerización de una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas antes mencionado. Esta prepolimerización se lleva a cabo mediante prepolimerización de una olefina en una cantidad de 0,1 a 1000 g, preferiblemente de 0,3 a 500 g, particularmente preferiblemente de 1 a 200 g, en base a 1 g del catalizador de polimerización de olefinas.

60

La concentración de catalizador en el sistema de la prepolimerización puede ser más alta que la concentración de catalizador en el sistema de la polimerización.

5 Es deseable que la concentración del componente catalizador de titanio sólido (I) en la prepolimerización se encuentre por lo general en el intervalo de aproximadamente 0,001 a 200 mmol, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 50 mmol, particularmente preferiblemente de 0,1 a 20 mmol, en términos de átomos de titanio, en base a 1 litro del medio líquido.

10 La cantidad del componente catalizador de compuesto organometálico (II) en la prepolimerización solo tiene que ser una cantidad tal que se produzca un polímero de 0,1 a 1000 g, preferiblemente de 0,3 a 500 g, en base a 1 g del componente catalizador de titanio sólido (I), y se desea que la cantidad del mismo se encuentre por lo general en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 300 moles, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 100 moles, particularmente preferiblemente de 1 a 50 moles, en base a 1 mol del átomo de titanio en el componente catalizador de titanio sólido (I).

15 En la prepolimerización, se puede utilizar cuando sea necesario el donador de electrones anteriormente mencionado (III), etc., y estos componentes se utilizan en una cantidad de 0,1 a 50 moles, preferiblemente de 0,5 a 30 moles, más preferiblemente de 1 a 10 moles, en base a 1 mol del átomo de titanio en el componente catalizador de titanio sólido (I).

20 La prepolimerización puede llevarse a cabo en condiciones suaves mediante la adición de una olefina y los componentes catalizadores anteriores a un medio hidrocarbonado inerte.

25 Los ejemplos de los medios hidrocarbonados inertes empleables en este caso incluyen:
 hidrocarburos alifáticos, tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno;
 hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilcicloheptano y ciclooctano;
 hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno;
 30 hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de etileno y clorobenceno; y
 mezclas de los hidrocarburos anteriores.

35 De los medios hidrocarbonados inertes anteriores, se utiliza particularmente preferiblemente un hidrocarburo alifático. Cuando el medio hidrocarbonado inerte se utiliza como antes, la prepolimerización se lleva a cabo preferiblemente mediante un procedimiento por lotes.

40 Por otro lado, la prepolimerización se puede llevar a cabo utilizando la propia olefina como disolvente. La prepolimerización puede llevarse a cabo sustancialmente en ausencia de un disolvente. En este caso, la prepolimerización se lleva a cabo preferiblemente de forma continua.

La olefina utilizada en la prepolimerización puede ser la mismo que o diferente de la olefina utilizada en la polimerización descrita más adelante, pero es preferiblemente propileno.

45 La temperatura en la prepolimerización se encuentra por lo general en el intervalo de -20 a +100°C, preferiblemente de -20 a +80°C, más preferiblemente de 0 a +40°C.

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

50 En la presente invención, la polimerización se divide en una etapa para preparar un (co)polímero cristalino a base de propileno y una etapa para preparar un caucho copolimérico, y las olefinas utilizadas (es decir, polimerizadas) en cualquiera de las etapas son propileno y una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de las α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono incluyen olefinas de cadena lineal, tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno, y olefinas ramificadas, tales como 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno y 3-metil-1-buteno.
 55 De éstas, son preferibles 1-buteno, 1-penteno y 4-metil-1-penteno. Por consiguiente, los ejemplos de las combinaciones preferidas de olefinas incluyen propileno/etileno, propileno/1-buteno, propileno/1-penteno, propileno/4-metil-1-penteno, propileno/etileno/1-buteno, propileno/etileno/1-penteno, y propileno/etileno/4-metil-1-penteno. Desde el punto de vista de que una cualidad de un polímero que tiene una amplia distribución de peso molecular es apta para ser expuesto en una resina de alta rigidez, son particularmente preferibles las olefinas que
 60 contienen 1-buteno y 4-metil-1-penteno como constituyentes de un copolímero.

Junto con estas α -olefinas, también se pueden utilizar compuestos de vinilo aromáticos, tales como estireno y alilbenceno, y compuestos de vinilo alicíclicos, tales como vinilciclohexano y vinilcicloheptano. Por otra parte, se pueden utilizar también cicloolefinas, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno y tetraciclododeceno;

dienos conjugados, tales como isopreno y butadieno, y compuestos que tienen muchos enlaces insaturados, tales como dienos no conjugados, como materias primas de polimerización. Estos compuestos pueden usarse individualmente o pueden usarse combinando dos o más clases (las olefinas utilizadas junto con el etileno anterior y las α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono también se denominan "otras olefinas" en lo sucesivo).

De las otras olefinas mencionadas anteriormente, son preferibles los compuestos de vinilo aromáticos. Se pueden utilizar otras olefinas combinadas, siempre y cuando la cantidad de las mismas sea una cantidad pequeña, por ejemplo, no más de 10% en peso, preferiblemente no más de 5% en peso, en 100% en peso de la cantidad total de olefinas.

En la presente invención, la prepolimerización y la polimerización se puede llevar a cabo por medio de cualquiera de un procedimiento de polimerización en fase líquida, tal como polimerización en masa, polimerización en solución o polimerización en suspensión, y un procedimiento de polimerización en fase gaseosa.

Cuando se adopta un modo de reacción de polimerización en suspensión como la polimerización, se puede utilizar el hidrocarburo inerte mencionado anteriormente para su uso en la prepolimerización como el disolvente de reacción, o se puede utilizar una olefina que es líquida a la temperatura de reacción y la presión de reacción como disolvente de reacción:

En la polimerización en el procedimiento para preparar el copolímero en bloque de propileno de la presente invención, el componente catalizador de titanio sólido (I) se utiliza normalmente en una cantidad de aproximadamente 0,0001 a 0,5 mmol, preferiblemente de aproximadamente 0,005 a 0,1 mmol, en términos de átomos de titanio, en base a 1 litro del volumen de polimerización. El componente catalizador de compuesto organometálico (II) se utiliza usualmente en una cantidad de aproximadamente 1 a 2000 moles, preferiblemente de aproximadamente 5 a 500 moles, basándose en 1 mol de átomo de titanio en el componente catalizador prepolimerizado en el sistema de polimerización. Cuando se utiliza el donador de electrones (III), la cantidad del mismo se encuentra en el intervalo de 0,001 a 50 moles, preferiblemente de 0,01 a 30 moles, particularmente preferiblemente de 0,05 a 20 moles, en base a 1 mol del componente catalizador de compuesto organometálico (II).

Al llevar a cabo la polimerización en presencia de hidrógeno, se puede controlar (reducir) el peso molecular del polímero resultante, y se obtiene un polímero que tiene un índice de fluidez alto.

En la polimerización en la presente invención, la temperatura de polimerización de olefinas se encuentra por lo general en el intervalo de aproximadamente 20 a 200°C, preferiblemente de aproximadamente 30 a 100°C, más preferiblemente de 50 a 90°C. La presión (presión manométrica) por lo general se ajusta de la presión normal a 100 kgf/cm² (9,8 MPa), preferiblemente a aproximadamente 2 a 50 kgf/cm² (0,20 a 4,9 MPa). En el procedimiento para preparar el copolímero en bloque de propileno de la presente invención, la polimerización se puede llevar a cabo por medio de cualquiera de los procedimientos por lotes, semi-continuos y continuos. La polimerización se puede llevar a cabo en dos o más etapas diferentes entre sí en las condiciones de reacción. Al llevar a cabo dicha polimerización de múltiples etapas, se hace posible ampliar aún más la distribución del peso molecular del polímero olefínico.

El procedimiento para preparar el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención se describe con más detalle.

Según otra información de los autores de la presente invención, la porción insoluble en n-decano (Dinsol) para constituir el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención es sustancialmente la misma que un homopolímero de propileno, un polímero al azar de propileno (polímero a base de propileno que contiene un esqueleto atribuible a una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 o más átomos de carbono, en una cantidad de no más de 1,5% en moles) o una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

Por otro lado, la porción soluble en n-decano (Dsol) es sustancialmente la misma que un copolímero de propileno/etileno, un copolímero de propileno/ α -olefina, un copolímero de propileno/etileno/ α -olefina o una mezcla de dos o más tipos de los mismos ("copolímero" también incluye copolímero al azar).

Por consiguiente, el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención se puede preparar en general por medio de uno cualquiera de los siguientes procedimientos de preparación.

Procedimiento A

Un procedimiento en el que se llevan a cabo consecutivamente las dos etapas de polimerización siguientes (etapa de polimerización 1 y etapa de polimerización 2) para preparar un copolímero en bloque a base de propileno que satisface el requisito [1] al requisito de [3] y, preferiblemente, que satisface adicionalmente el requisito [4] y/o el requisito [5] (en lo sucesivo, este procedimiento se denomina a veces como "procedimiento de polimerización

consecutiva", y el copolímero en bloque a base de propileno obtenido por este procedimiento se denomina a veces "copolímero en bloque a base de propileno (A)").

5 Etapa de polimerización 1: etapa para la preparación de un (co)polímero mediante polimerización de propileno y si fuera necesario una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono en presencia de un componente catalizador de titanio sólido (etapa de preparación del (co)polímero a base de propileno cristalino).

10 Etapa de polimerización 2: etapa para preparar un copolímero mediante la polimerización de propileno y una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono en presencia de un componente catalizador de titanio sólido (etapa de preparación de caucho copolimérico).

Procedimiento B

15 Un procedimiento en el que el (co)polímero formado en la etapa de polimerización 1 del procedimiento A y el copolímero formado en la etapa de polimerización 2 del procedimiento A se preparan de forma independiente en presencia de un componente catalizador de titanio sólido, y a continuación se mezclan por un medio físico (en lo sucesivo, este procedimiento se denomina a veces "procedimiento de mezcla", y el copolímero en bloque a base de propileno obtenido por medio de este procedimiento se denomina a veces "copolímero en bloque a base de propileno (B)").

20 El copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención se obtiene llevando a cabo la homopolimerización de propileno en un medio de propileno o llevando a cabo la preparación de un copolímero a base de propileno que contiene un esqueleto atribuible a una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 o más átomos de carbono en una cantidad de no más de 1,5% en moles, en presencia del catalizador de polimerización de olefina mencionado anteriormente, en la etapa de polimerización 1 y a continuación, llevando a cabo la copolimerización de propileno y una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 o más átomos de carbono, en presencia del catalizador de polimerización de olefinas mencionado anteriormente, en la etapa de polimerización 2, como se describe en el procedimiento A. El copolímero en bloque a base de propileno obtenido finalmente se caracteriza por estar constituido de 5 a 80% en peso de la porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) y 20 a 95% en peso de la porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol).

35 Cuando la homopolimerización de propileno se lleva a cabo utilizando un catalizador de polimerización de olefinas como antes, se obtiene un copolímero en bloque a base de propileno que tiene un contenido de componente insoluble en decano de no menos de 70% en peso, preferiblemente no menos de 85% en peso, particularmente preferiblemente no menos de 90% en peso, y que tiene una alta estereorregularidad, esto es, que contiene una gran cantidad de componente cristalino.

40 De acuerdo con el procedimiento para preparar el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, por otra parte, se puede obtener un polímero de propileno que tiene una amplia distribución de peso molecular incluso por polimerización de un pequeño número de etapas, por ejemplo, polimerización de una sola etapa, sin realizar polimerización de múltiples etapas, en virtud de la acción del catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención.

45 Una característica del procedimiento para preparar el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención es particularmente que se obtiene en muchos casos un polímero de olefina que tiene una mayor proporción de un componente de alto peso molecular y una proporción menor de un componente de bajo peso molecular que un polímero de olefina convencional que tiene un índice de fluidez (MFR) equivalente. Esta característica se puede confirmar mediante la medición por cromatografía de penetración en gel (GPC) descrita más adelante, y se puede obtener un polímero que tiene tanto de un alto valor de Mw/Mn como un alto valor de Mz/Mw.

50 El polipropileno obtenido mediante el uso de un componente catalizador de titanio sólido convencional que comprende magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones generalmente tiene un valor de Mw/Mn, que es un índice de una distribución de peso molecular determinada mediante medición por GPC, de no más de 6 y un valor de Mz/Mw de menos de 4 en la región de MFR de, por ejemplo, 1 a 10 g/10 min. Sin embargo, cuando se utiliza el procedimiento para preparar el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, se puede obtener un copolímero en bloque a base de propileno que tiene un valor de Mw/Mn de 7 a 30, preferiblemente de 8 a 20, en las mismas condiciones de polimerización que antes.

60 Además, se ha encontrado que se obtiene un polímero que tiene un alto valor de Mz/Mw por medio del procedimiento para preparar el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, y el valor de Mz/Mw se encuentra en el intervalo de 6,0 a 20, preferiblemente de 6,5 a 18, más preferiblemente de 7 a 15. El límite superior del valor de Mz/Mn es preferiblemente 300, más preferiblemente 250, particularmente preferiblemente

200. El límite inferior del mismo es preferiblemente 70, más preferiblemente 100, particularmente preferiblemente 120. En el procedimiento para preparar el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, se obtiene un polímero que tiene un alto valor de M_z/M_w y un alto valor de M_z/M_n en muchos casos.

5 Se ha considerado que es notoriamente conocido por los expertos en la técnica que un polímero de propileno que tiene un alto valor de M_w/M_n tiene una moldeabilidad y una rigidez excelente. Por otro lado, un alto valor de M_z/M_w indica que el contenido de un componente de alto peso molecular es alto, y se puede esperar fácilmente que el polímero de propileno resultante tenga altas posibilidades de alta tensión en estado fundido y una excelente moldeabilidad

10 Si se utiliza el procedimiento para preparar el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, se puede obtener un polímero que tiene una distribución de peso molecular amplia, es decir, un alto valor de M_w/M_n , incluso si no se lleva a cabo la polimerización de múltiples etapas, y por lo tanto, hay una posibilidad de que un polímero de propileno que tiene una excelente moldeabilidad y la rigidez pueda obtenerse mediante un aparato de producción de polímero de forma sencilla. Cuando la polimerización se lleva a cabo mediante un procedimiento de polimerización de múltiples etapas convencional utilizando el catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención, se puede preparar un polímero que tiene una distribución de peso molecular más amplia, y se espera que el polímero resultante tenga una tensión en estado fundido y una moldeabilidad excelentes.

20 Además, si se utiliza el procedimiento para preparar el copolímero en bloque a base de propileno, se puede obtener un polímero que contiene una gran cantidad de un componente de alto peso molecular, es decir, un polímero que tiene un alto valor de M_z/M_w y un alto valor de M_z/M_n . Por lo tanto, se obtiene un polímero que tiene compatibilidad de alta fluidez con la alta tensión en estado fundido, y se hace posible el moldeo por inyección para producir productos de gran tamaño o el acortamiento del ciclo de moldeo por inyección. Por otra parte, la apariencia de un artículo moldeado por inyección se vuelve buena, y la capacidad de moldeo por soplado o moldeo de espuma se vuelve buena, es decir, se hace posible la comunicación de procesabilidad de moldeo.

30 En cuanto a otros procedimientos para obtener un polímero de una amplia distribución de peso molecular, existen un procedimiento que comprende polímeros mezclados en estado fundido de diferentes pesos moleculares y un procedimiento que comprende su amasado en estado fundido, pero un polímero obtenido por estos procedimientos es a veces insuficiente en mejora de la tensión o moldeabilidad en estado fundido teniendo en cuenta trabajos relativamente complicados. Se supone que la razón que es que los polímeros de diferentes pesos moleculares son, básicamente, difíciles de mezclar. Por otro lado, en el polímero obtenido por medio del procedimiento para preparar el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, los polímeros que tienen diferentes pesos moleculares de una gama extremadamente amplia se mezclan a nivel de catalítico, es decir, nano-nivel, y por lo tanto, se espera que el polímero resultante tenga alta tensión de fusión y excelente moldeabilidad.

40 El copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención tiene una característica de un bajo contenido de un residuo de metal derivado de un catalizador debido a que se utiliza un catalizador de alta actividad.

Un polímero a base de propileno obtenido por medio del uso de un catalizador de tricloruro de titanio que es bien conocido como catalizador capaz de ampliar una distribución de peso molecular contiene una gran cantidad de un residuo metálico debido a que el catalizador tiene una baja actividad. Se dice que cuando la cantidad de un residuo metálico es grande, se propicia con frecuencia una influencia nociva, tal como el deterioro de la apariencia, la reducción de las propiedades de la resina o la coloración de la resina aunque depende de la finalidad de uso. A tal efecto, el tratamiento de eliminación de cenizas se lleva a cabo generalmente mediante el uso de un alcohol o un ácido y aplicando calor, con lo cual se elimina un componente metálico derivado del catalizador y que queda en el polímero. En el caso del catalizador de tricloruro de titanio, la cantidad de un metal de titanio contenida en el polímero antes de eliminación de cenizas se encuentra en el intervalo de aproximadamente 30 a 200 ppm, pero mediante la realización de un tratamiento de eliminación de cenizas, la cantidad del metal de titanio se puede disminuir a 2 a 50 ppm. Por otro lado, en el caso del catalizador de alta actividad utilizado para obtener el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, la cantidad de un componente de metal de titanio contenida en el polímero antes de eliminación de cenizas se encuentra en el intervalo de 1 a 30 ppm, y mediante la realización de un tratamiento de eliminación de cenizas, la cantidad del componente de metal de titanio se puede disminuir hasta 0,1 a 2 ppm.

Composición de resina de propileno

60 La composición de resina de propileno de la presente invención es una composición obtenida mezclando el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención con los siguientes diversos aditivos, preferiblemente con una carga inorgánica y/o un elastómero.
Estabilizador contenido en la composición de resina de propileno

En cuanto a los estabilizadores para uso en la presente invención, se pueden utilizar sin ninguna restricción estabilizadores de conocimiento público, tales como un estabilizador térmico, un estabilizador a la intemperie, un estabilizador de luz, un absorbente de cloruro, una carga, un agente de nucleación de cristales y un suavizante. Los ejemplos de tales estabilizadores incluyen estabilizadores de conocimiento público basados en fenol, estabilizadores basados en fosfito orgánicos, estabilizadores basados en tioéter, estabilizantes a base de amina con impedimento estérico, sales metálicas de ácidos grasos superiores tales como estearato de calcio, óxidos inorgánicos, y fibras de vidrio.

Otros componentes contenidos en la composición de resina de propileno

La composición de resina de propileno de la presente invención puede contener adicionalmente otro estabilizador térmico, estabilizador a la intemperie, agente antiestático, agente de deslizamiento, agente antibloqueo, agente anti-vaho, lubricante, colorante, pigmento, aceite natural, aceite sintético, cera, etc.

Con el fin de conferir resistencia al impacto a la composición de resina de propileno de la presente invención, se puede añadir un componente elastomérico. Los ejemplos de los elastómeros incluyen un copolímero en bloque de propileno/ α -olefina que es diferente del copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, un copolímero al azar de etileno/ α -olefina, un copolímero al azar de etileno/ α -olefina/polieno no conjugado, un copolímero en bloque de propileno hidrogenado/ α -olefina, otros polímeros elastoméricos y mezclas de los mismos. Estos componentes elastoméricos se utilizan preferiblemente en una cantidad de 1 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 3 a 60 partes en peso, en base a 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, aunque la cantidad del mismo no está específicamente restringida.

A la composición de resina de propileno de la presente invención, se pueden añadir otros componentes de polímero de propileno cuando se necesite, dentro de límites no perjudiciales para los efectos de la presente invención.

Por otra parte, la composición de resina de propileno puede contener cargas inorgánicas, tales como sílice, tierra de diatomeas, alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio, polvo de piedra pómez, globos de piedra pómez, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, carbonato básico de magnesio, dolomita, sulfato de calcio, titanato de potasio, sulfato de bario, sulfato de calcio, talco, arcilla, mica, amianto, fibra de vidrio, escamas de vidrio, cuentas de vidrio, silicato de calcio, montmorillonita, bentonita, grafito, polvo de aluminio, sulfuro de molibdeno, fibra de boro y fibra de carburo de silicio, y cargas orgánicas, tales como fibra de polietileno, fibra de polipropileno, fibra de poliéster, fibra de poliamida y fibra de carbono, dentro de límites no perjudiciales para el objeto de la presente invención. Estas cargas se utilizan preferiblemente en una cantidad de 1 a 100 partes en peso, más preferiblemente de 3 a 60 partes en peso, en base a 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención, aunque la cantidad de las mismas no está específicamente restringida.

El copolímero en bloque a base de propileno utilizado en la presente invención tiene la característica de que contiene una cantidad relativamente grande de un componente de alto peso molecular, como se describió anteriormente. Se sabe que el componente de alto peso molecular tiende a experimentar escisión debido a la energía, tal como calor, luz o cizallamiento. Si se lleva a cabo la escisión molecular, la distribución de pesos moleculares se estrecha, y se pueden producir problemas tales como la reducción del rendimiento de moldeo de alta velocidad y la dificultad en la producción de artículos moldeados de gran tamaño. Por lo tanto, es preferible seleccionar los aditivos que ejercen efectos más altos que los convencionales o aumentar las cantidades de los aditivos añadidos.

Productos moldeados de resina

Los ejemplos de los productos moldeados de resina elaborados a partir del copolímero en bloque a base de propileno incluyen productos moldeados por inyección, espumas moldeadas, espumas moldeadas por inyección, productos extrudidos, productos moldeados por soplado, productos formados por vacío/presión, productos calandrados, películas estiradas y películas de inflación.

Los diversos productos moldeados anteriores se describen a continuación en detalle.

Producto moldeado por inyección

El producto moldeado por inyección de la presente invención tiene un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto a baja temperatura, y está libre de defectos, tales como marca de flujo y granulosidad, es decir, la apariencia del producto moldeado es buena. Por lo tanto, este tipo de productos moldeados por inyección de la presente invención se pueden usar preferiblemente en particular para elementos de molduras exteriores de automóviles, tales como parachoques, molduras laterales, paragolpes y bajo cubierta, elementos interiores de automóviles, tales como el cuadro de instrumentos, el panel y el pilar de la puerta, elementos periféricos del habitáculo del motor, otras piezas de automóviles, piezas de electrodomésticos, envases de alimentos, envases de

bebidas, envases médicos, contenedores, etc., aunque sus aplicaciones de uso no están restringidas específicamente.

5 En cuanto a las condiciones de moldeo para producir el producto moldeado por inyección de la presente invención, se pueden adoptar las condiciones de conocimiento público hasta el presente sin ninguna restricción.

Espuma moldeada

10 La espuma moldeada de la presente invención se puede producir calentando una composición de resina para formar un producto de espuma, que comprende el copolímero a base de propileno en bloque de la presente invención, un agente de soplado, y si fuera necesario, un peróxido orgánico, un coadyuvante de entrecruzamiento, etc.

15 Como ejemplos de los procedimientos generales para la producción de una espuma moldeada, se pueden citar principalmente los dos procedimientos siguientes.

(1) Un procedimiento que comprende calentar el copolímero en bloque a base de propileno, un agente de soplado de tipo descomposición y si fuera necesario otros aditivos para fundirlos y someter la masa fundida a moldeo de espuma.

20 (2) Un procedimiento que comprende forzar un agente de soplado de tipo volátil en el copolímero en bloque a base de propileno que está en un estado fundido y a continuación extrudir el copolímero mediante una extrusora para llevar a cabo el moldeo de espuma.

25 El agente de soplado de tipo descomposición utilizado en el procedimiento (1) es un agente de soplado que se descompone para generar un gas tal como ácido carbónico gaseoso o nitrógeno gaseoso, y que puede ser un agente de soplado inorgánico o puede ser un agente de soplado orgánico. Por otra parte, se puede añadir un ácido orgánico para acelerar la generación de un gas y se utiliza combinado. Los ejemplos de los agentes de soplado de tipo de descomposición incluyen los siguientes compuestos:

30 (a) agentes de soplado inorgánicos, tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de amonio, carbonato de amonio, nitrito de amonio, ácido cítrico y citrato de sodio; y
 (b) agentes de soplado orgánicos, p. ej., compuestos de N-nitrosos, tales como N,N'-dinitrosotereftalamida y N,N'-dinitrosopentametilentetramina, compuestos azoicos, tales como azodicarbonamida, azobisisobutironitrilo, azociclohexilnitrilo, azodiaminobenceno y azodicarboxilato de bario, compuestos de sulfonilhidrazida, tales como bencenosulfonilhidrazida, toluenosulfonilhidrazida, p,p'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) y difenilsulfona-3,3'-disulfonilhidrazida, y compuestos de azida, tales como azida de calcio, azida de 4,4'-difenildisulfonilo y azida de p-toluenosulfonilo.

40 Estos agentes de soplado se pueden usar solos o en combinando dos o más tipos. De éstos, son preferibles carbonatos o hidrogenocarbonatos tales como hidrogenocarbonato de sodio. La cantidad del agente de soplado añadido (amasado) se selecciona de acuerdo con el tipo del agente de soplado y la razón de expansión deseada, y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 100 partes en peso en base a en 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno.

45 Con el fin de controlar el tamaño del diámetro celular del producto de espuma, se puede utilizar combinado un agente de nucleación de soplado, tal como un ácido carboxílico orgánico (por ejemplo, ácido cítrico) o talco. El agente de nucleación de expansión se añade preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 1 parte en peso en base a 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno.

50 En el procedimiento (1), el copolímero en bloque a base de propileno y el agente de soplado de tipo descomposición son introducidos ambos en una extrusora de fusión, después de amasarlos en estado fundido a una temperatura apropiada, el agente de soplado se descompone térmicamente para generar un gas, y el copolímero en bloque a base de propileno fundido que contiene el gas se descarga desde una boquilla, mediante lo cual se puede producir un producto espumado. La temperatura de amasado en estado fundido y el tiempo de amasado en estado fundido en este procedimiento se determina adecuadamente de acuerdo con el tipo del agente de soplado utilizado y las condiciones de amasado, y el amasado en estado fundido se puede llevar a cabo usualmente a una temperatura de amasado en estado fundido de 170 a 300°C durante un tiempo de amasado en estado fundido de 1 a 60 minutos.

60 Los ejemplos preferidos de los agentes de soplado de tipo volátil para su uso en el procedimiento (2) incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como propano, butano, pentano, hexano y heptano, hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano; hidrocarburos halogenados, tales como clorodifluorometano, difluorometano, trifluorometano, triclorofluorometano, diclorometano, diclorofluorometano, diclorodifluorometano, triclorofluorometano, clorometano, cloroetano, diclorotrifluoroetano, diclorofluoroetano, clorodifluoroetano, dicloropentafluoroetano, tetrafluoroetano, difluoroetano, pentafluoroetano, trifluoroetano, diclorotetrafluoroetano,

triclorotrifluoroetano, tetraclorodifluoroetano, cloropentafluoroetano y perfluorociclobutano; gases inorgánicos, tales como dióxido de carbono, nitrógeno y aire; y agua. Estos agentes de soplado de tipo volátil se pueden utilizar individualmente o combinando dos o más tipos.

5 Aunque la cantidad del agente de soplado añadido (amasado) en el procedimiento (2) varía dependiendo del tipo del agente de soplado y la razón de expansión deseada, ésta se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 100 partes en peso en base a 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno. En el procedimiento (2), el copolímero en bloque a base de propileno se funde en un extrusor, a continuación, el agente de soplado de tipo volátil es impelido dentro la extrusora y se amasa con el polímero de bloques a base de propileno fundido
10 manteniendo el sistema a una alta presión, y un producto amasado del copolímero en bloque a base de propileno suficientemente amasado y el agente de soplado tipo volátil se extruden desde una boquilla, por medio de lo cual se puede producir un producto. La temperatura de amasado en estado fundido y el tiempo de amasado de la masa fundida en este procedimiento se seleccionan adecuadamente de acuerdo con el tipo del agente de soplado utilizado y las condiciones de amasado. La temperatura de amasado en estado fundido se encuentra por lo general en el intervalo de 130 a 300°C, y el tiempo de amasado de la masa fundida se encuentra por lo general en el intervalo de 1 a 120 minutos.

En la producción de la espuma moldeada de la presente invención, se puede utilizar un peróxido orgánico, cuando sea necesario. Este peróxido orgánico se usa preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 5 partes en peso, particularmente preferiblemente de 0,01 a 1 parte en peso, en base a 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno.

En la producción de la espuma moldeada de la presente invención, se puede utilizar un coadyuvante de entrecruzamiento, cuando sea necesario. Las funciones del coadyuvante de entrecruzamiento son las siguientes. En virtud del peróxido orgánico, se extrae hidrógeno de un polímero de olefina para de ese modo generar un radical de polímero, y antes de que el radical de polímero experimente la reacción de escisión, el radical de polímero se hace reaccionar con el coadyuvante de entrecruzamiento, por medio de lo cual el radical de polímero se estabiliza, y al mismo tiempo, se mejora la eficacia de entrecruzamiento. Los ejemplos de los coadyuvantes de entrecruzamiento que tienen tales funciones incluyen un compuesto insaturado que por tiene lo general uno o más enlaces dobles, un compuesto oxima, un compuesto nitroso y un compuesto de maleimida. Estos ayudantes de reticulación se utilizan solos o combinando dos o más tipos.

La espuma moldeada de la presente invención puede estar en cualquier forma, y puede estar en forma de un bloque, una lámina o un monofilamento. Para la producción de la espuma moldeada de la presente invención a partir del copolímero en bloque a base de propileno, se puede utilizar un aparato de moldeo de espuma de conocimiento público hasta el presente. Como las condiciones de moldeo, se pueden adoptar las condiciones conocidas hasta ahora públicamente.

Por ejemplo, una composición obtenida mezclando entre sí el copolímero en bloque a base de propileno, un agente de soplado, y si fuera necesario, un peróxido orgánico, un coadyuvante de entrecruzamiento y un estabilizador térmico a la razón de mezcla mencionada anteriormente mediante una mezcladora Henschel, una amasadora en V, una amasadora de cinta, una amasadora de volteo o similares se amasa por medio del uso de un extrusor, preferiblemente una extrusora ventilado, absorbiendo una sustancia volátil innecesaria a través de un orificio de ventilación proporcionado en la parte trasera de la zona de calentamiento a alta temperatura. Cuando se añade el peróxido orgánico, el amasado se lleva a cabo en el intervalo de temperatura en el que se descompone el peróxido orgánico, pero el agente de soplado no se descompone.

La masa fundida que contiene las celdas de espuma se descarga de una matriz en T o una matriz cilíndrica para formar preferiblemente una lámina, por medio de los cual se puede formar un producto espumado. Cuando la masa fundida se descarga desde una boquilla cilíndrica, la lámina cilíndrica resultante se alisa por lo general tal cual o se corta en múltiples porciones y a continuación se alisa, desprendiendo a continuación la hoja alisada.

La espuma moldeada producida a partir del copolímero en bloque a base de propileno obtenido por medio del procedimiento en la presente invención tiene preferiblemente una densidad de 0,09 a 0,6 g/cm³, particularmente preferiblemente de 0,15 a 0,3 g/cm³, desde el punto de vista de que dicha espuma moldeada tiene propiedades de peso ligero favorables, propiedades de aislamiento térmico, propiedades de amortiguación contra estrés externo, o resistencia a la compresión. Por lo tanto, la razón de expansión de la espuma moldeada se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1,3 a 10 veces, particularmente preferiblemente 1,6 a 6 veces.

60 Aunque las aplicaciones de uso de las espumas moldeadas de la presente invención no están restringidas específicamente, se pueden mencionar específicamente, por ejemplo, material de oficina, tal como archivos, elementos interiores de automóviles, tales como revestimiento de techo de automóviles, bandejas, bandejas de comida, envases para los fideos, cajas para almuerzo, envases de comida rápida, envases de retorta, envases de alimentos congelados, envases para platos diarios, envases resistentes al calor para el horno microondas, vasos,

madera sintética, láminas originales de diversos productos espumados, diversos materiales de relleno, diversos materiales aislantes térmicos, distintos materiales para aislamiento de sonido y diversos materiales para aislamiento de vibraciones.

5 Espuma moldeada por inyección

10 Dado que el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención tiene una alta tensión de fusión y excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto, se puede conseguir una espuma moldeada por inyección que tiene alta razón de expansión, apariencia de superficie favorable y excelente resistencia mecánica a partir del copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención.

15 La espuma moldeada por inyección de la presente invención se puede producir sometiendo una composición de resina formadora de espuma moldeada por inyección, que comprende el copolímero en bloque a base de propileno, un agente de soplado, y si fuera necesario, un peróxido orgánico, un coadyuvante de entrecruzamiento, etc., a moldeo por inyección de espuma. Con el fin de conferir resistencia al impacto y rigidez a la espuma moldeada por inyección, una composición de resina basada en propileno obtenida mediante la adición de una carga inorgánica y/o una carga orgánica y un componente elastomérico al copolímero en bloque a base de propileno se puede someter a moldeo por inyección de espuma.

20 En cuanto a los agentes de soplado para la formación de espuma de la inyección, se pueden utilizar sin ninguna restricción los agentes normalmente utilizados para el moldeo por inyección de espuma, tales como un agente de soplado químico y un agente de soplado físico. El agente de soplado químico se mezcla con una resina de antemano, a continuación se introduce en una máquina de moldeo por inyección y se descompone en un cilindro para generar un gas, tal como ácido carbónico gaseoso.

25 Los ejemplos de los agentes de soplado químicos incluyen agentes de soplado químicos inorgánicos, tales como bicarbonato de sodio y carbonato de amonio, y agentes de soplado químicos orgánicos, tales como azodicarbonamida y N,N'-dinitrosopentametilentetramina. El agente de soplado físico se inyecta en forma de un gas o un fluido supercrítico en una resina fundida en un cilindro de una máquina de moldeo y se dispersa o se disuelve en la misma, y funciona como un agente de soplado tras la liberación de presión después de que se inyecte en un molde. Los ejemplos de los agentes de soplado físicos incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como propano y butano, hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclobutano y ciclopentano, hidrocarburos halogenados, tales como clorodifluorometano y diclorometano, y gases inorgánicos, tales como nitrógeno, ácido carbónico gaseoso y aire. Estos agentes de soplado físicos se pueden utilizar solos o combinando dos o más tipos.

35 De los agentes de soplado anteriores, es preferible como agente de soplado químico un agente de soplado químico inorgánico, y como agente de soplado físico es preferible un gas inorgánico, tal como nitrógeno, ácido carbónico gaseoso o aire, puesto que se puede utilizar de forma segura una máquina habitual de moldeo por inyección, y se pueden obtener adecuadamente celdas uniformes y finas.

40 Con el fin de obtener de forma estable celdas uniformes y finas de la espuma moldeada, se pueden añadir a estos agentes de soplado coadyuvantes de soplado, p. ej., ácidos orgánicos tales como ácido cítrico, y agentes de nucleación, por ejemplo, partículas finas inorgánicas tales como carbonato de litio, cuando sea necesario.

45 Desde los puntos de vista de las propiedades de manipulación, la estabilidad de almacenamiento y la capacidad de dispersión en la resina basada en polipropileno, el agente de soplado químico inorgánico se usa preferiblemente en forma de una mezcla básica de una resina a base de poliolefina que tiene una concentración generalmente de 10 a 50% en peso.

50 La cantidad del agente de soplado usado es determinada de forma apropiada de acuerdo con la razón de expansión del producto final, el tipo del agente de soplado y la temperatura de la resina en el procedimiento de moldeo. Por ejemplo, el agente de soplado químico inorgánico se utiliza preferiblemente en una cantidad de no menos de 0,5 partes en peso, pero no más de 20 partes en peso, más preferiblemente no menos de 1 parte en peso, pero no más de 10 partes en peso, en base a 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención. Por medio del uso del agente de soplado en una cantidad del intervalo anterior, se puede obtener adecuadamente de manera económica una espuma moldeada que tiene una razón de expansión de no menos de 2 veces y que contiene celdas uniformes y finas.

60 Por otra parte, se pueden utilizar combinados aditivos, p. ej., estabilizadores, tales como antioxidantes, desactivadores de metales, estabilizadores de procesamiento a base de fósforo, absorbentes de luz ultravioleta, estabilizadores de ultravioleta, abrillantadores fluorescente, jabones de metal y antiácido absorbente, agentes de entrecruzamiento, agentes de transferencia de cadena, agentes de nucleación, plastificantes, cargas, materiales de refuerzo, pigmentos, colorantes, retardantes de la llama y agentes antiestático. A pesar de que es importante utilizar estos aditivos cuando sea necesario en cantidades no perjudiciales para los efectos de la presente invención, se

utilizan preferiblemente en cantidades de no menos de 0,01 partes en peso, pero no más de 10 partes en peso en base a 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención.

A continuación, el procedimiento de moldeo por inyección de espuma se describe en detalle.

5 Para el procedimiento de moldeo por inyección de espuma, es aplicable un procedimiento de conocimiento público, y las condiciones de moldeo se controlan adecuadamente de acuerdo con el MFR de la resina a base de polipropileno, el tipo del agente de soplado, el tipo de la máquina de moldeo y la forma del molde. En el caso de una resina a base de polipropileno, el moldeo por inyección de espuma normalmente se lleva a cabo bajo las
10 condiciones de una temperatura de resina de 170 a 250°C, una temperatura del molde de 10 a 100°C, un ciclo de moldeo de 1 a 60 minutos, una velocidad de inyección de 10 a 300 mm/seg y una presión de inyección de 10 a 200 MPa. Existen varios procedimientos para la formación de espuma en molde, y de éstos, se utiliza un denominado procedimiento de moldeo de inyección conjunta (procedimiento de cavidad móvil) en donde un molde constituido de un núcleo fijo y un núcleo móvil que es movable hacia adelante y hacia atrás a la posición arbitraria, y después de la
15 finalización de la inyección, es preferible que el núcleo móvil se mueva hacia atrás para llevar a cabo la formación de espuma, puesto que se forma en la superficie una capa que no es de espuma, la capa de espuma en el interior tiende a tener celdas uniformes y finas, y se puede obtener de manera adecuada una espuma moldeada que tiene propiedades de peso ligero excelentes. El movimiento de la parte posterior del núcleo móvil puede llevarse a cabo en una sola etapa o puede llevarse a cabo en varias etapas de dos o más etapas, y la velocidad para mover la parte trasera del núcleo móvil se puede controlar adecuadamente. Por lo tanto, se puede conseguir una espuma moldeada por inyección.

El copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención tiene alta fluidez en la fusión y tiene alta tensión en estado fundido. Por lo tanto, por medio del uso del copolímero en bloque a base de propileno, se obtienen
25 espumas moldeadas por inyección de gran tamaño que tienen un alto índice de expansión, excelentes propiedades de peso ligero y un buen apariencia de la superficie. Las espumas moldeadas por inyección pueden ser ampliamente utilizadas para elementos interiores de automóviles, tales como portaequipajes, cajas de la consolas, cajas de herramientas y adornos de puertas, recipientes para el envasado de alimentos, carcasas de aparatos electrodomésticos, cajas para uso diario con productos diversos, etc.

30 Producto extrudido

El producto extrudido de la presente invención se produce sometiendo el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención a un procedimiento de extrusión. Puesto que el copolímero en bloque a base de propileno
35 tiene una alta tensión de fusión, se hace posible la extrusión de alta velocidad, y se pueden obtener artículos de gran tamaño.

Para producir el producto extrudido de la presente invención a partir del copolímero en bloque a base de propileno, se puede utilizar un aparato de extrusión hasta ahora de conocimiento público. Por ejemplo, se utiliza una extrusora de un solo tornillo, una extrusora amasadora, una extrusora de pistón, una extrusora de engranajes o similar. En la extrusora, se pueden instalar una boquilla anular o una boquilla en T.

Como condiciones de extrusión, son adoptables las condiciones de conocimiento público hasta ahora. De tales condiciones de extrusión, se usan preferiblemente las siguientes condiciones para producir un producto extrudido en
45 la presente invención.

Por ejemplo, mediante el uso de una extrusora provista de una boquilla en T, se produce una lámina a una temperatura de resina de 100 a 300°C, preferiblemente de 150 a 270°C, y una temperatura de la boquilla en T de
50 80°C a 270°C, preferiblemente 130°C a 250°C,

Para enfriar el producto extrudido, se utiliza agua, o cuando se produce una lámina, se puede utilizar una cuchilla de aire o un rodillo de refrigeración. Alimentando papel o tela sobre un rodillo en la extrusión, se pueden producir cuero artificial, tela impermeable y varios artículos laminados.

55 En los productos de extrusión, también se incluye un denominado perfil extrudido que tiene una característica de una superficie de tipo grano.

El perfil extrudido de la presente invención se produce sometiendo el copolímero en bloque a base de propileno a extrusión de contorno. Dado que el copolímero en bloque a base de propileno tiene alta tensión en estado fundido, las propiedades de formación son excelentes, y el recorte tiende a mejorar.

60 Para producir el perfil moldeado, se puede adoptar un procedimiento de conocimiento público hasta la fecha, tal como un procedimiento que comprende la alimentación de una resina que contiene una carga tal como talco o polvo de madera a una extrusora y la extrusión de la resina a partir de una boquilla que tiene una forma deseada o un

procedimiento que comprende de alimentación lateral de una resina que contiene la carga a una extrusora separadamente de una resina base. Específicamente, se pueden adoptar un procedimiento descrito en la Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 138176/2002.

5 Aunque las aplicaciones de uso de los productos extrudidos de la presente invención no están restringidos específicamente, se pueden mencionar, por ejemplo, perfiles moldeados, tales como canaletas, barras de cortinas, marcos de ventanas, estantes, puertas, otros materiales de construcción, conductos de cableado, persianas enrollables y postigos; y otros, tales como tubos, tuberías, mangueras, cables eléctricos (cubiertos), películas, láminas, placas, fibras, cintas y monofilamentos.

10 Producto moldeado por soplado

El producto moldeado por soplado de la presente invención se produce sometiendo el copolímero en bloque a base de propileno a soplado. Puesto que el copolímero en bloque a base de propileno tiene una alta tensión en estado fundido, se hace posible el moldeo por soplado de alta velocidad, y se pueden obtener artículos de gran tamaño.

15 Para producir el producto moldeado por soplado de la presente invención a partir del copolímero en bloque a base de propileno, se puede utilizar un aparato de moldeo por soplado hasta ahora de conocimiento público. Como condiciones de moldeo, se pueden adoptar las condiciones conocidas hasta ahora públicamente. De tales condiciones de moldeo, se usan preferiblemente las siguientes condiciones para producir un producto moldeado en la presente invención.

20 En el caso de, por ejemplo, moldeo por extrusión-soplado, una resina se extruye desde una boquilla a una temperatura de resina de 170 a 300°C, preferiblemente de 170 a 270°C, para formar un parison tubular, a continuación, la preforma se mantiene en el correspondiente molde, y después de eso se sopla aire para encajar en el molde a una temperatura de resina de 130 a 270°C, preferiblemente de 200 a 270°C. En este caso, la razón de estiramiento se puede ajustar preferiblemente hasta aproximadamente 1,5 a 10 veces en la dirección transversal.

25 Aunque las aplicaciones de uso de los productos moldeados por soplado de la presente invención no están restringidas específicamente, se pueden mencionar, por ejemplo, elementos de acabado exterior de automóviles, tales como parachoques de automóviles, alerones de automóviles, molduras laterales, protectores de la parrilla delantera y paragolpes; elementos de interior de automóviles, como parasoles, depósitos de radiadores, depósitos de líquido limpiador, conductos, distribuidores, caja del evaporador, caja de la consola, panel indicador y elementos de la puerta; recipientes, tales como depósitos de queroseno, envases de alimentos, envases de champú, envases para cosméticos, envases para detergentes, envase de medicamentos y envases para tóner; y otros, tales como juguetes y envases.

Producto formado a vacío/presión

30 El producto formado a vacío/presión de la presente invención se produce sometiendo a una lámina de copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención a formación a vacío o formación a presión. Puesto que el copolímero en bloque a base de propileno tiene alta tensión en estado fundido, la hoja lámina se deforma suficientemente de acuerdo con la forma del molde. En el caso del producto formado a vacío/presión de la presente invención, por lo tanto, es posible la producción de artículos de gran tamaño, y también es posible la embutición profunda.

35 Para producir el producto formado a vacío/presión de la presente invención a partir del copolímero en bloque a base de propileno, se puede utilizar un aparato de formación de vacío o un aparato de formación de presión conocido hasta ahora públicamente. Como condiciones de formación, se pueden adoptar las condiciones conocidas hasta ahora públicamente.

40 Por ejemplo, se mantiene en un molde un producto moldeado en forma de una lámina obtenida a partir del copolímero en bloque a base de propileno de una forma deseada a una temperatura de 180°C a 300°C, preferiblemente 100°C a 270°C, particularmente preferiblemente 120°C a 250°C, y el molde se evacua, o se inyecta un gas comprimido en el molde, o se inyecta un gas comprimido en el molde, por medio de lo cual se obtiene un producto formado a vacío/presión.

45 Aunque las aplicaciones de uso de los productos formados a vacío/presión de la presente invención no están restringidas específicamente, se pueden mencionar, por ejemplo, elementos interiores de automóviles, tales como revestimientos del techo de automóviles, elementos interiores de refrigeradores, elementos interiores y exteriores de lavadoras, recipientes de mermeladas, cajas para comida desechables, bandejas, bandejas de alimentos, bandejas de espuma para alimentos, paquetes para Tofu, vasos, bolsas, recipientes resistentes al calor para los hornos microondas, cajas de protección de máquinas, y cajas de embalaje de mercancías.

Producto calandrado

El producto calandrado de la presente invención se produce sometiendo el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención a calandrado. Puesto que el copolímero en bloque a base de propileno tiene una alta tensión en estado fundido, se puede obtener una película que tiene un espesor con pocas irregularidades.

5 Para producir el producto calandrado de la presente invención a partir del copolímero en bloque a base de propileno, se puede utilizar un aparato de calandrado conocido públicamente hasta ahora. Como condiciones de calandrado, se pueden adoptar condiciones conocidas hasta ahora públicamente.

10 Por ejemplo, se puede utilizar un aparato de calandrado de tipo serie, tipo L, tipo L inverso, tipo Z o similar. En cuanto a las condiciones de calandrado, la temperatura de la resina se encuentra en el intervalo de 100°C a 300°C, preferiblemente 130°C a 270°C, y la temperatura del rodillo se encuentra en el intervalo de 100°C a 350°C, preferiblemente 130°C a 300°C, particularmente preferiblemente de 150°C a 270°C.

15 Por medio de la alimentación de papel o tela al rollo en el calandrado, se pueden producir cuero artificial, tela impermeable y diversos artículos laminados.

Aunque las aplicaciones de uso de los productos calandrados de la presente invención no están restringidas específicamente, se pueden mencionar, por ejemplo, láminas originales de varias tarjetas y láminas originales de uso diario de bienes diversos.

20 Película estirada

La película estirada de la presente invención se produce sometiendo el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención a estiramiento. Dado que el copolímero en bloque a base de propileno tiene una alta tensión en estado fundido, éste tiene una excelente estabilidad de moldeo y se puede moldear a una velocidad alta.

25 La película estirada de la presente invención generalmente tiene un espesor de 5 a 200 µm, preferiblemente de 10 a 120 µm. Cuando la película estirada de la presente invención es una película orientada biaxialmente, ésta tiene por lo general una razón de estiramiento de 20 a 70 veces, preferiblemente de 40 a 60 veces, y cuando la película estirada de la presente invención es una película estirada monoaxialmente, tiene por lo general una razón de estiramiento de 2 a 10 veces, preferiblemente de 2 a 6 veces.

30 Para la producción de la película estirada de la presente invención a partir del copolímero en bloque a base de propileno, se puede utilizar un aparato de estiramiento conocido públicamente hasta ahora. Por ejemplo, se puede utilizar tensado (estiramiento a lo largo/a lo ancho, estiramiento a lo ancho/a lo largo), orientación biaxial simultánea y estiramiento monoaxial.

35 En cuanto a las condiciones de moldeo, se pueden adoptar las condiciones conocidas hasta ahora públicamente. Por ejemplo, se puede producir una película estirada extruyendo en estado fundido una resina en una película a una temperatura de 220 a 280°C, preferiblemente 240 a 270°C, y estirando la película de 2 a 10 veces, preferiblemente de 2 a 6 veces, en la dirección longitudinal.

40 Aunque las aplicaciones de uso de las películas estiradas de la presente invención no están restringidas específicamente, se pueden mencionar, por ejemplo, películas para el envasado de alimentos tal como el envasado de dulces y el envasado de vegetales; películas retráctiles para tazas de fideos y similares; películas para el envasado de productos de fibras como camisas, camisetas y medias; películas para papelería tales como archivadores transparentes y láminas transparentes; películas para embalaje de cigarrillos; películas para envases ligeros; cintas de decoración y cintas de embalaje.

45 Película de inflación

La película de inflación de la presente invención se produce sometiendo el copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención a inflación. Puesto que el copolímero en bloque a base de propileno tiene alta tensión en estado fundido, la burbuja es estable en el procedimiento de inflación, y se puede aumentar la velocidad en el procedimiento de producción.

50 Para la producción de la película de inflación de la presente invención a partir del copolímero en bloque a base de propileno, se puede utilizar un aparato de la inflación conocido públicamente hasta ahora. En cuanto a las condiciones de inflación, se pueden adoptar las condiciones conocidas hasta ahora públicamente.

60 Por ejemplo, se puede adoptar una temperatura de resina de 180°C a 240°C, aire de refrigeración que tiene una temperatura de la primera etapa o de la segunda etapa de 10°C a 40°C, un índice de absorción de 5 m/min a 200 m/min, y un índice de engrosamiento de 1,1 veces a 5 veces.

Tal película de inflación tiene un espesor de 10 μm a 1 mm, preferiblemente de aproximadamente 15 μm a 0,5 mm.

5 Aunque las aplicaciones de uso de las películas de inflación de la presente invención no están restringidas específicamente, se pueden mencionar, por ejemplo, películas para el envasado de alimentos como envases para dulces y envases para vegetales; películas para el envasado de productos de fibras como camisas, camisetas y medias; películas para papelería tales como archivadores transparentes y láminas transparentes; bolsas de lavandería; películas para bolsos de moda, películas agrícolas; y tazas.

10 Otros productos moldeados

Se pueden obtener productos moldeados del copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención distintos de los productos moldeados anteriormente mencionados por medio de otros procedimientos de moldeo conocidos públicamente tales como el procedimiento de estampación.

15

Ejemplos

La presente invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos, pero se debe interpretar que la presente invención no está limitada de ninguna manera a esos ejemplos.

20

En los siguientes ejemplos, se midieron la densidad aparente, el índice de fluidez, la viscosidad intrínseca ($[\eta]$), la cantidad de componente soluble (insoluble) en n-decano de la temperatura ambiente y la distribución de peso molecular de un copolímero en bloque a base de propileno mediante el siguiente método.

25 (1) Índice de fluidez (MFR, (g/10 min))

El índice de fluidez se midió bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D1238E. La temperatura de medición fue de 230°C.

30 (2) Viscosidad intrínseca ($[\eta]$, (dl/g))

Las partículas de polímero se disolvieron en decalina, y la viscosidad intrínseca se midió en decalina a una temperatura de 135°C de acuerdo con un método convencional.

35 (3) Cantidad de componente soluble (insoluble) en n-decano a temperatura ambiente (% en peso)

En un recipiente de medida de vidrio, se coloraron aproximadamente 3 g (el peso se midió hasta una unidad de 10^{-4} g; este peso está representado por b (g) en la siguiente fórmula) de un copolímero en bloque a base de propileno, 500 ml de decano y una pequeña cantidad de un estabilizador térmico soluble en decano, y agitando con un agitador, se calentaron a 150°C a lo largo de un período de 2 horas en una atmósfera de nitrógeno para disolver el copolímero en bloque a base de propileno, mantenido a 150°C durante 2 horas y después se enfrió lentamente hasta 23°C a lo largo de un período de 8 horas. El líquido resultante que contenía un precipitado del copolímero en bloque a base de propileno se filtró a presión reducida a través de un filtro de vidrio de especificación 25G-4 disponible de Iwata Glass Co., Ltd. Después, se retiraron 100 ml del producto filtrado y se secaron al vacío para obtener una parte de un componente soluble en decano, y este peso se midió hasta una unidad de 10^{-4} g (este peso se representa por una (g) en la siguiente fórmula). Después de esta operación, la cantidad del componente soluble en decano se determinó mediante la siguiente fórmula.

45

ES 2 445 100 T3

Contenido de componente soluble en n-decano a temperatura

ambiente (Dsol) = $100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$

5 Contenido de componente insoluble en n-decano a temperatura

ambiente (Dinsol) = $100 - 100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$

(4) Distribución del peso molecular

10 Cromatógrafo de líquidos: Waters ALC/GPC 150-c plus modelo (detector refractómetro diferencial de tipo integración)

Columna: Se conectaron en serie dos de Tosoh GMH6-HT y dos de Tosoh GMH6-HTL.

15 Medio de fase móvil: o-diclorobenceno

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Temperatura de medición: 140°C

Método de elaboración de la curva de calibración: Se utilizó una muestra de poliestireno convencional.

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

Cantidad de solución de muestra: 500 µl

20 La medición se llevó a cabo en las condiciones anteriores, y el cromatograma resultante se analizó por medio de un método convencional para calcular el valor de Mw/Mn, el valor de Mz/Mw y el valor de Mz/Mn. El tiempo de medición en base a una muestra fue de 60 minutos.

25 (5) Fracción péntada (mmmm, (%))

La fracción péntada (mmmm, (%)) es un índice de estereorregularidad de un polímero y es un resultado de un examen de microtacticidad del polímero. La fracción péntada se calcula a partir de una razón de intensidad del pico de un Espectro de RMN C¹³ de un polímero de propileno, asignándose los picos citados sobre la base de Macromolecules 8, 687 (1975). El Espectro de RMN C¹³ se midió por medio de un dispositivo de JEOL EX-400 a una temperatura de 130°C utilizando TMA como referencia y utilizando un disolvente de o-diclorobenceno.

(6) Módulo de flexión

35 Espécimen de la ASTM

El módulo de flexión (MF, (MPa)) se midió bajo las siguientes condiciones, de acuerdo con la norma ASTM D790.

Condiciones de medición

40 Espécimen: 12,7 mm (anchura) × 6,4 mm (grosor) × 127 mm (longitud)

Índice de flexión: 2,8 mm/min

Intervalo de flexión: 100 mm

45 Espécimen pequeño JIS

El módulo de flexión (MM, (MPa)) se midió bajo las siguientes condiciones de acuerdo con JIS K7171.

Condiciones de medición

50 Espécimen: 10 mm (anchura) × 4 mm (grosor) × 80 mm (longitud)

Índice de flexión: 2 mm/min

Intervalo de flexión: 64 mm

(7) Resistencia al impacto Izod

55 Especimen de la ASTM

La resistencia al impacto Izod (IZ, (J/m)) se midió bajo las siguientes condiciones, de acuerdo con la norma ASTM D256.

60 Condiciones de ensayo

Temperatura: 23°C, -30°C

ES 2 445 100 T3

Espécimen: 12,7 mm (anchura) × 6,4 mm (grosor) x 127 mm (longitud), con muescas por mecanizado

(8) Resistencia al impacto Charpy

5 Espécimen pequeño JIS

El ensayo de impacto Charpy (kJ/m^2) se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones, de acuerdo con JIS K7111.

10 Condiciones de ensayo

Temperatura: 23°C, -30°C

Espécimen: 10 mm (anchura) x 4 mm (grosor) x 80 mm (longitud), con muescas por mecanizado

(9) Alargamiento a la rotura

15 Espécimen de la ASTM

El alargamiento a la rotura (EL, (%)) se midió de acuerdo con ASTM D638.

20 Condiciones de medición

Espécimen: Pesa ASTM Núm. 1 de 19 mm (anchura) × 3,2 mm (grosor) x 165 mm (longitud)

Velocidad de tracción: 50 mm/min

Longitud del intervalo: 115 mm

25 Espécimen pequeño JIS

El alargamiento a la rotura (EL, (%)) se midió de acuerdo con JIS K7162-BA.

30 Condiciones de medición

Espécimen: Pesa JIS K7162-BA de 5 mm (anchura) x 2 mm (grosor) x 75 mm (longitud)

Velocidad de tracción: 20 mm/min

Longitud del intervalo: 58 mm

35 (10) Deformación por exposición a temperatura

Espécimen de la ASTM

40 La temperatura de deformación por calor (HDT, (°C)) se midió de acuerdo con la norma ASTM D648.

Condiciones de ensayo

45 Espécimen: 12,7 mm (anchura) × 6,4 mm (grosor) x 127 mm (longitud)

Carga: 0,45 MPa

Espesor de la muestra: 0,635 cm (1/4 de pulgada)

Espécimen pequeño JIS

50 La temperatura de deformación por calor (HDT, (°C)) se midió bajo las siguientes condiciones de acuerdo con JIS K7191.

Condiciones de medición

55 Espécimen: 10 mm (anchura) x 4 mm (grosor) x 80 mm (longitud)

Carga: 0,45 MPa

(11) Engrosamiento

60 El engrosamiento se midió bajo las siguientes condiciones utilizando un capilógrafo (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.).

Condiciones de ensayo

Longitud del capilar: 20 mm
 Diámetro del capilar: 1 mm
 Medición de la temperatura: 230°C
 Velocidad de cizalla: 1216 seg⁻¹

5

(12) Apariencia de la marca de flujo

En la evaluación de la marca de flujo de un artículo moldeado por inyección, se utilizó un molde de inyección que tenía una compuerta en el centro (50 mm) y capaz de producir una placa plana que tenía una longitud de 350 mm, una anchura de 100 mm y un espesor de 3 mm (Fig. 1). Se evaluó visualmente una zona entre la puerta y una marca de flujo que se había producido.

10

Condiciones de moldeo por inyección del espécimen

15

Máquina de moldeo por inyección: Producto número M200, fabricado por Meiki Co., Ltd.
 Temperatura del cilindro: 210°C
 Temperatura del molde: 40°C
 Forma del artículo moldeado: se muestra en la Fig. 1

20

Evaluación de las marcas de flujo:

10 puntos (máximo): No se produjo marca de flujo.
 0 punto: Se produjeron marcas de flujo en toda la superficie.

25

(13) Ojo de Pez

Se produjo una película colada por medio una extrusora de boquilla en T (fabricada por Shinko Machinery Co., Ltd.) que tenía un diámetro de 25 mm, y se midió el número de ojos de pez que tienen un diámetro no menor de 200 µm.

30

Producción de película

Temperatura de extrusión: 250°C
 Temperatura del rodillo refrigerador: 40°C
 Grosor de la película: 50 µm
 Malla del tamiz: una malla de tamiz de Núm. 60

35

(14) Medición de la viscoelasticidad $\tan \delta$ (°C) de sólido

Los sedimentos se sometieron a moldeo a presión para preparar un artículo moldeado, y la medición de la temperatura de dispersión se llevó a cabo por medio de un dispositivo de medición de la viscoelasticidad del sólido. Una temperatura máxima $\tan \delta$ no superior a -30°C se leyó como un índice de una temperatura de transición vítrea de un copolímero de propileno/etileno y/o la porción de caucho copolimérico de α -olefina.

40

Temperatura de moldeo a presión: 230°C

45

Dispositivo de medición: RSA-II (fabricado por TA)
 Modo de medición: modo de tracción (control de autotensión y autoextensión)
 Temperatura de medición: -80 a 150°C (hasta la temperatura medible)
 Velocidad de calentamiento: 3°C/min
 Frecuencia de medición: 1 Hz.
 Tamaño de la muestra: 5 mm (anchura) x 0,4 mm (grosor)
 Hueco inicial (L_0): 21.5 mm
 Atmósfera: N₂

50

55

(15) Tensión en estado fundido

La tensión en estado fundido (MT, (g)) es un valor obtenido mediante la medición de una carga para levantar una polea que tiene una función de detección de celdas de carga mediante el uso de un dispositivo de medición de la tensión en estado fundido (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) en las condiciones de un orificio que tiene L de 8,00 mm y D de 2,095 mm, una temperatura prefijada de 230°C, una tasa de caída de pistón de 15 mm/min y un índice de ascenso de 15 mm/min.

60

(16) Medición del coeficiente de expansión lineal (MD ($\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$), TD ($\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$))

La medición del coeficiente de expansión lineal se llevó a cabo utilizando un dispositivo de medición de TMA (fabricado por TA Instruments Japan KK, TMA2940) en las siguientes condiciones.

Dispositivo de medición: TMA2940 (fabricado por TA Instruments Japan KK)

Intervalo de temperatura de ensayo: -40 a 110°C

5 Carga de ensayo: 0,029 N (3 g) (sonda: aproximadamente de 3 mm de diámetro)

Velocidad de calentamiento: 5°C/min

Dirección de medición: MD (dirección de la máquina, dirección del flujo) y TD (dirección transversal, dirección vertical) del producto moldeado por inyección

Tratamiento de recocido: ninguno

10 Espécimen: Placa cuadrada (100 mm (anchura) x 100 mm (longitud) 2 mm (grosor)), placa cuadrada pequeña (30 mm (anchura) x 30 mm (longitud) x 2 mm (grosor))

Ejemplo 1

15 Preparación de componente de catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$)

Se hicieron reaccionar térmicamente 75 g de cloruro de magnesio anhidro, 280,3 g de decano y 308,3 g de alcohol 2-etilhexílico a 130°C durante 3 horas para producir una solución homogénea, a continuación, a la solución se le añadieron 17,7 g de benzoato de etilo, y se agitaron adicionalmente y se mezclaron a 130°C durante 1 hora.

20 La solución homogénea obtenida como antes se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación se añadieron gota a gota 38 ml de esta solución homogénea en la cantidad total a 100 ml de tetracloruro de titanio mantenido a -24°C, a lo largo de un período de 45 minutos con agitación a una velocidad de rotación de 200 rpm. Después de que se completó la adición gota a gota, la temperatura de esta mezcla disolvente se elevó a 80°C durante un período de 4,6

25 horas, y cuando se alcanzó una temperatura de 80°C, a la mezcla disolvente se le añadió 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla del isómero cis y el isómero trans) en una cantidad de 0,0875 veces la cantidad molar del átomo de Mg, seguido de elevación de la temperatura de nuevo. Cuando se alcanzó una temperatura de 120°C, se añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo en una cantidad de 0,0625 veces la cantidad molar del átomo de Mg. Después de eso, la mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 35 minutos.

30 Una vez completada reacción, la porción sólida se recogió por medio de filtración en caliente, y esta porción sólida se resuspendió en 100 ml de tetracloruro de titanio, seguido de la realización de la reacción térmica de nuevo a 120°C durante 25 minutos. Una vez completada la reacción, la porción sólida se recogió por medio de filtración en caliente de nuevo, y la porción sólida se lavó suficientemente con decano a 100°C y hexano hasta que no se detectó compuesto de titanio liberado en el líquido de lavado. Aunque el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$)

35 preparado a través de las operaciones anteriores se almacenó en forma de suspensión decano, una parte de la misma se secó con el propósito de examinar la composición del catalizador.

La composición del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$) obtenida anteriormente fue la siguiente: titanio: 3,0% en masa, magnesio: 18% en masa, cloro: 58% en masa, 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo: 8,6% en masa, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo: 4,2% en masa, y residuo de alcohol 2-etilhexílico: 0,6% en masa.

Prepolimerización del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$)

45 En un matraz de tres cuellos que tenía un volumen interno de 2 litros y equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se introdujo una suspensión en heptano que contenía 120 g (75,2 mmoles de Ti) del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$), y a la suspensión se le añadió heptano deshidratado para producir una cantidad total de 1 litro. La mezcla resultante se agitó controlando su temperatura a no más de 20°C, y se añadieron 226 mmol de trietilaluminio. Manteniendo la temperatura a 20°C, se dejó que la mezcla absorbiera una cantidad dada de propileno durante 120 minutos, y el propileno residual se reemplazó por nitrógeno. Utilizando heptano, el lavado se llevó a cabo suficientemente para obtener 1,3 kg de un componente catalizador prepolimerizado (componente catalizador de titanio sólido de 10 g/PP/g).

Polimerización

55 A un polimerizador de bucle que tenía un volumen interno de 56 litros se alimentó de forma continua propileno a 43 kg/h, hidrógeno a 160 NL/h, la suspensión de catalizador a 0,50 g/h en términos del componente catalizador sólido, trietilaluminio a 2,16 ml/h y dicitlopentildimetoxisilano a 2,2 ml/h, y la polimerización se llevó a cabo en un estado en el que el polimerizador estaba lleno de un líquido sin fase gaseosa. La temperatura del reactor de bucle fue de 70°C, y la presión fue de 3,5 MPa/G.

60

La suspensión resultante se alimentó a un polimerizador Bessel que tenía un volumen interno de 100 litros y equipado con un agitador, y la polimerización se llevó a cabo adicionalmente. Al polimerizador se alimentaron

propileno a 30 kg/hr e hidrógeno a 180 NL/h. La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de polimerización de 70°C y una presión de 3,3 MPa/G.

5 La suspensión resultante se transfirió a un tubo medidor que tenía un volumen interno de 2,4 litros, y se añadió un compuesto de glicol de polioxietileno y polioxipropileno en una cantidad de 20% en peso en base al componente sólido de metal de transición. La suspensión se gasificó, y se llevó a cabo la separación de gas-sólido. Después de eso, se alimentó un polvo de homopolímero de polipropileno a un polimerizador en fase gaseosa de 480 litros para llevar a cabo la copolimerización en bloque de etileno/propileno. Al polimerizador en fase gaseosa se alimentaron continuamente propileno, etileno e hidrógeno de modo que se obtuviera la composición gaseosa de etileno/(etileno + propileno) = 0,40 (razón molar) y de hidrógeno/(etileno + propileno) = 0,53 (proporción molar) en el polimerizador en fase gaseosa. La polimerización se llevó a cabo bajo las condiciones de una temperatura de polimerización de 70°C, una presión de 0,73 MPa/G y un tiempo de residencia de 0,63 horas para obtener un copolímero en bloque a base de propileno (A-1). La cantidad de la porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) fue de 11,5% en peso, y la cantidad de la porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol) fue de 88,5% en peso.

15 Moldeo

20 Cien partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A-1) se mezclaron con 0,1 partes en peso de un estabilizador térmico IRGANOX 1010 (marca registrada, disponible de Ciba Japón KK), 0,1 partes en peso de un estabilizador térmico Irgafos 168 (marca registrada, disponible de Ciba Japón KK), 0,1 partes en peso de un estabilizador térmico IRGANOX 1076 (marca registrada, disponible de Ciba Japón KK) y 0,1 parte en peso de estearato de calcio en una volteadora, a continuación, la mezcla se amasó en estado fundido por medio de una extrusora de doble tornillo para preparar gránulos de una composición de resina de polipropileno, y a partir de los gránulos, se prepararon los especímenes (especímenes de ASTM, placas cuadradas para la medición del coeficiente de expansión lineal) por medio de una máquina de moldeo por inyección. Los resultados de la evaluación de las propiedades del artículo moldeado, la apariencia del artículo moldeado por inyección y la fluidez del moldeo por inyección se exponen en la Tabla 1. Una fotografía del producto moldeado por inyección utilizada para evaluación de las marcas de flujo se muestra en la Fig. 2.

30 Condiciones de amasado en estado fundido

Amasadora co-rotación de doble tornillo: número de producto NR2-36, fabricada por Nakatani Kikai Co., Ltd.
 Temperatura de amasado: 230°C
 Velocidad de rotación del tornillo: 200 rpm
 35 Velocidad de rotación del alimentador: 500 rpm
 En la tolva, hubo un flujo de nitrógeno.

Condiciones de moldeo por inyección del espécimen de la ASTM

40 Máquina de moldeo por inyección: referencia EC40, fabricada por Toshiba Machine Co., Ltd.
 Temperatura del cilindro: 230°C
 La temperatura del molde: 40°C

Condiciones de moldeo por inyección de la placa cuadrada para la medición del coeficiente de expansión lineal

45 Máquina de moldeo por inyección: número de producto AUTOSHOT serie T MODELO 100D, fabricada por FANUC CORPORATION
 Temperatura del cilindro: 230°C
 Temperatura del molde: 40°C
 50 Espécimen: placa cuadrada (100 mm × 100 mm × 2 mm)

Ejemplo Comparativo 1

Preparación de componente de catalizador de titanio sólido (β 1)

55 Se hicieron reaccionar térmicamente 75 g de cloruro de magnesio anhidro, 280,3 g de decano y 308,3 g de alcohol 2-etilhexílico a 130°C durante 3 horas para producir una solución homogénea, a continuación, a la solución se le añadieron 17,7 g de benzoato de etilo, y se agitaron adicionalmente y se mezclaron a 130°C durante 1 hora.

60 La solución homogénea obtenida anteriormente se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación se añadieron gota a gota 38 ml de esta solución homogénea en la cantidad total a 100 ml de tetracloruro de titanio mantenido a -24°C, durante un período de 45 minutos con agitación a una velocidad de rotación de 200 rpm. Una vez completada la adición gota a gota, la temperatura de esta mezcla disolvente se elevó a 110°C durante un período de 5,1 horas, y cuando se alcanzó una temperatura de 110°C, a la mezcla disolvente se le añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de

diisobutilo (mezcla de isómero cis e isómero trans) en una cantidad de 0,15 veces la cantidad molar del átomo de Mg. Después de eso, la mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 35 minutos. Una vez completada la reacción, la porción sólida se recogió por medio de filtración en caliente, y esta porción sólida se resuspendió en 100 ml de tetracloruro de titanio, seguido por la realización de la reacción térmica de nuevo a 110°C durante 35 minutos. Una vez completada la reacción, la porción sólida se recogió por medio de filtración en caliente de nuevo, y la porción sólida se lavó suficientemente con decano a 100°C y hexano hasta que no se detectó un compuesto de titanio liberado en el líquido de lavado. Aunque el componente catalizador de titanio sólido (β 1) preparado a través de las operaciones anteriores se almacenó como una suspensión en decano, una parte de la misma se secó con el fin de examinar la composición del catalizador.

La composición del componente catalizador de titanio sólido (β 1) obtenida anteriormente fue la siguiente: titanio: 2,6% en masa, magnesio: 18% en masa, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo: 21,2% en masa, y residuo de alcohol 2-etilhexílico: 0,6% en masa.

Prepolimerización de componente catalizador de titanio sólido (β 1)

En un matraz de tres cuellos que tenía un volumen interno de 2 litros y equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se introdujo una suspensión en heptano que contenía 120 g (60,1 mmoles de Ti) del componente catalizador de titanio sólido (β 1), y a la suspensión se le añadió heptano deshidratado para producir una cantidad total de 1 litro. La mezcla resultante se agitó controlando su temperatura a no más de 20°C, y se añadieron 180 mmol de trietilaluminio. Manteniendo la temperatura a 20°C, se dejó que la mezcla absorbiera una cantidad dada de propileno durante 120 minutos, y el propileno residual se reemplazó por nitrógeno. Utilizando heptano, se llevó a cabo el lavado suficientemente para obtener 1,3 kg de un componente catalizador prepolimerizado (componente catalizador de titanio sólido de 10 g/PP/g).

Polimerización

A un polimerizador de bucle que tenía un volumen interno de 58 litros se alimentó de forma continua propileno a 43 kg/h, hidrógeno a 140 NL/h, suspensión de catalizador a 0,87 g/h en términos del componente catalizador sólido, trietilaluminio a 2,94 ml/h y dicitlopentildimetoxisilano a 3,2 ml/h, y la polimerización se llevó a cabo en un estado en el que el polimerizador estaba lleno de un líquido sin fase gaseosa. La temperatura del reactor de bucle fue de 70°C, y la presión fue de 3,5 MPa/G.

La suspensión resultante se alimentó a un polimerizador Bessel que tenía un volumen interno de 100 litros y equipado con un agitador, y la polimerización se llevó a cabo adicionalmente. Al polimerizador se alimentaron propileno a 30 kg/hr e hidrógeno a 170 NL/h. La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de polimerización de 70°C y una presión de 3,3 MPa/G.

La suspensión resultante se transfirió a un tubo medidor que tenía un volumen interno de 2,4 litros, y se añadió un compuesto de polioxi-etilenglicol y polioxi-propileno en una cantidad de 20% en peso en base al componente sólido de metal de transición. La suspensión se gasificó, y se llevó a cabo la separación de gas-sólido. Después de eso, se alimentó un polvo de homopolímero de polipropileno a un polimerizador en fase gaseosa de 480 litros para llevar a cabo la copolimerización en bloque de etileno/propileno. Al polimerizador en fase gaseosa se alimentaron continuamente propileno, etileno e hidrógeno de modo que se obtuviera la composición gaseosa de etileno/(etileno + propileno) = 0,40 (razón molar) y de hidrógeno/(etileno + propileno) = 0,095 (razón molar) en el polimerizador en fase gaseosa. La polimerización se llevó a cabo bajo las condiciones de una temperatura de polimerización de 70°C, una presión de 0,83 MPa/G y un tiempo de residencia de 0,51 horas para obtener un copolímero en bloque a base de propileno (A'-1).

Moldeo

El copolímero en bloque a base de propileno (A'-1) se moldeó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación de las propiedades del artículo moldeado, la apariencia del artículo moldeado por inyección y la fluidez del moldeo por inyección se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

Preparación de componente catalizador de titanio sólido (β 2)

Se hicieron reaccionar térmicamente 75 g de cloruro de magnesio anhidro, 280,3 g de decano y 308,3 g de alcohol 2-etilhexílico a 130°C durante 3 horas para producir una solución homogénea, a continuación, a la solución se le añadieron 17,5 g de anhídrido ftálico, y se agitaron y mezclaron adicionalmente a 130°C durante 1 hora.

La solución homogénea obtenida anteriormente se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación se añadieron gota a gota 38 ml de esta solución homogénea en la cantidad total a 100 ml de tetracloruro de titanio mantenido a -24°C, durante un período de 45 minutos con agitación a una velocidad de rotación de 200 rpm. Una vez completada la adición gota a gota, la temperatura de esta mezcla disolvente se elevó a 110°C durante un período de 5,1 horas, y cuando se alcanzó una temperatura de 110°C, a la mezcla disolvente se le añadió ftalato de diisobutilo en una cantidad de 0,25 veces la cantidad molar del átomo de Mg. Después de eso, la mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 120 minutos. Una vez completada la reacción, la porción sólida se recogió por medio de filtración en caliente, y esta porción sólida se resuspendió en 100 ml de tetracloruro de titanio, seguido por la realización de la reacción térmica de nuevo a 110°C durante 120 minutos. Una vez completada la reacción, la porción sólida se recogió por medio de filtración en caliente de nuevo, y la porción sólida se lavó suficientemente con decano a 100°C y hexano hasta que no se detectó un compuesto de titanio liberado en el líquido de lavado. Aunque el componente catalizador de titanio sólido (β_2) preparado a través de las operaciones anteriores se almacenó como una suspensión en decano, una parte de la misma se secó con el fin de examinar la composición del catalizador. La composición del componente catalizador de titanio sólido (β_2) obtenido anteriormente fue la siguiente: titanio: 2,4% en masa, magnesio: 18% en masa, ftalato de diisobutilo: 15,4% en masa, y residuo de alcohol 2-etilhexílico: 1,2% en masa.

Prepolimerización del componente catalizador de titanio sólido (β_2)

En un matraz de tres cuellos que tenía un volumen interno de 2 litros y equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se introdujo una suspensión en heptano que contenía 120 g (65,1 mmoles de Ti) del componente catalizador de titanio sólido, y a la suspensión se le añadió heptano deshidratado para producir una cantidad total de 1 litro. La mezcla resultante se agitó controlando su temperatura a no más de 20°C, y se añadieron 195 mmol de trietilaluminio. Manteniendo la temperatura a 20°C, se dejó que la mezcla absorbiera una cantidad dada de propileno durante 120 minutos, y el propileno residual se reemplazó por nitrógeno. Utilizando heptano, se llevó a cabo el lavado suficientemente para obtener 1,3 kg de un componente catalizador prepolimerizado (componente catalizador de titanio sólido de 10 g/PP/g).

Polimerización

A un polimerizador de bucle que tenía un volumen interno de 58 litros se alimentó de forma continua propileno a 42 kg/h, hidrógeno a 135 NL/h, la suspensión de catalizador a 0,99 g/h en términos del componente catalizador sólido, trietilaluminio a 3,87 ml/h y dicitlopentildimetoxisilano a 4,05 ml/h, y la polimerización se llevó a cabo en un estado en el que el polimerizador estaba lleno de un líquido sin fase gaseosa. La temperatura del reactor de bucle fue de 70°C, y la presión fue de 3,5 MPa/G.

La suspensión resultante se alimentó a un polimerizador Bessel que tenía un volumen interno de 100 litros y equipado con un agitador, y la polimerización se llevó a cabo adicionalmente. Al polimerizador se alimentaron propileno a 30 kg/hr e hidrógeno a 143 NL/h. La polimerización se llevó a cabo a una temperatura de polimerización de 70°C y una presión de 3,2 MPa/G.

La suspensión resultante se transfirió a un tubo medidor que tenía un volumen interno de 2,4 litros, y se añadió un compuesto de polioxietilenglicol y polioxipropileno en una cantidad de 20% en peso en base al componente sólido de metal de transición. La suspensión se gasificó, y se llevó a cabo la separación de gas-sólido. Después de eso, se alimentó un polvo de homopolímero de polipropileno a un polimerizador en fase gaseosa de 480 litros para llevar a cabo la copolimerización en bloque de etileno/propileno. Al polimerizador en fase gaseosa se alimentaron continuamente propileno, etileno e hidrógeno de modo que se obtuviera la composición gaseosa de etileno/(etileno + propileno) = 0,392 (razón molar) y de hidrógeno/(etileno + propileno) = 0,0521 (razón molar) en el polimerizador en fase gaseosa. La polimerización se llevó a cabo bajo las condiciones de una temperatura de polimerización de 70°C, una presión de 0,96 MPa/G y un tiempo de residencia de 0,55 horas para obtener un copolímero en bloque a base de propileno (A'-2).

Moldeo

El copolímero en bloque a base de propileno (A'-2) se moldeó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación de las propiedades del artículo moldeado, la apariencia del artículo moldeado por inyección y la fluidez del moldeo por inyección se exponen en la Tabla 1. Una fotografía del producto moldeado por inyección utilizada para evaluación de las marcas de flujo se muestra en la Fig. 3.

Ejemplo 2

Utilizando el componente catalizador de titanio sólido (α_1), la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de residencia de las condiciones de polimerización en el polimerizador en fase gaseosa se cambió a 0,47 horas. De este modo, se obtuvo un copolímero en bloque a base de propileno (A-2).

La cantidad de la porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) fue de 8,6% en peso, y la cantidad de la porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol) fue de 91,4% en peso.

Moldeo

5 El copolímero en bloque a base de propileno (A-2) se moldeó a especímenes de la ASTM de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación de las propiedades del artículo moldeado, la apariencia del artículo moldeado por inyección y la fluidez del moldeo por inyección se exponen en la Tabla 2.

10 Ejemplo comparativo 3

Utilizando el componente catalizador de titanio sólido ($\beta 1$), la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que el tiempo de residencia de las condiciones de polimerización en el polimerizador en fase gaseosa se cambió a 0,37 horas. De este modo, se obtuvo un copolímero en bloque a base de propileno (A'-3).

Moldeo

20 El copolímero en bloque a base de propileno (A'-3) se moldeó a muestras de la ASTM de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación de las propiedades del artículo moldeado, la apariencia del artículo moldeado por inyección y la fluidez del moldeo por inyección se exponen en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 4

25 Utilizando el componente catalizador de titanio sólido ($\beta 2$), la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 2, excepto que el tiempo de residencia de las condiciones de polimerización en el polimerizador en fase gaseosa se cambió a 0,41 horas. De este modo, se obtuvo un copolímero en bloque a base de propileno (A'-4).

30 Moldeo

El copolímero en bloque a base de propileno (A'-4) se moldeó a muestras de la ASTM de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación de las propiedades del artículo moldeado, la apariencia del artículo moldeado por inyección y la fluidez del moldeo por inyección se exponen en la Tabla 2.

35 Ejemplo 3

Utilizando el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$), la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de residencia de las condiciones de polimerización en el polimerizador en fase gaseosa se cambió a 0,32 horas. De este modo, se obtuvo un copolímero en bloque a base de propileno (A-3). La cantidad de la porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) fue de 5,9% en peso, y la cantidad de la porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol) fue de 94,1% en peso.

Moldeo

45 El copolímero en bloque a base de propileno (A-3) se moldeó a muestras de la ASTM de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación de las propiedades del artículo moldeado, la apariencia del artículo moldeado por inyección y la fluidez del moldeo por inyección se exponen en la Tabla 3.

50 Ejemplo comparativo 5

Utilizando el componente catalizador de titanio sólido ($\beta 1$), la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que el tiempo de residencia de las condiciones de polimerización en el polimerizador en fase gaseosa se cambió a 0,26 horas. De este modo, se obtuvo un copolímero en bloque a base de propileno (A'-5).

Moldeo

60 El copolímero en bloque a base de propileno (A'-5) se moldeó a muestras de la ASTM de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación de las propiedades del artículo moldeado, la apariencia del artículo moldeado por inyección y la fluidez del moldeo por inyección se exponen en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 6

Utilizando el componente catalizador de titanio sólido ($\beta 2$), la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 2, excepto que el tiempo de residencia de las condiciones de polimerización en el polimerizador en fase gaseosa se cambió a 0,28 horas. De este modo, se obtuvo un copolímero en bloque a base de propileno (A'-6).

5

Moldeo

El copolímero en bloque a base de propileno (A'-6) se moldeó a muestras de la ASTM de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación de las propiedades del artículo moldeado, la apariencia del artículo moldeado por inyección y la fluidez del moldeo por inyección se exponen en la Tabla 3.

10

Ejemplo 4

Se mezclaron 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A-1) preparado en el Ejemplo 1 con 0,3 partes en peso de un agente de nucleación de cristales ADEKASTAB NA21 (marca registrada, disponible de Asahi Denka Kogyo KK), 0,1 partes en peso de un estabilizador térmico IRGANOX 1010 (marca registrada, disponible de Ciba-Geigy KK), 0,1 partes en peso de un estabilizador térmico Irgafos 168 (marca registrada, disponible de Ciba-Geigy KK), 0,1 partes en peso de un estabilizador térmico IRGANOX 1076 (marca registrada, disponible de Ciba-Geigy KK) y 0,1 parte en peso de estearato de calcio en una volteadora. Después de eso, la mezcla se amasó en estado fundido por medio de una extrusora de doble tornillo de la misma manera que en el Ejemplo 1 para preparar gránulos de una composición de resina de polipropileno, y a partir de los gránulos, se prepararon las muestras por medio de una máquina de moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 1. Las propiedades mecánicas y la apariencia del artículo moldeado se exponen en la Tabla 4.

15

20

Ejemplo Comparativo 7

Las muestras se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que se utilizaron 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A'-1) preparado en el Ejemplo Comparativo 1 en lugar de 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A-1). Las propiedades mecánicas y la apariencia del artículo moldeado se exponen en la Tabla 4.

25

30

Ejemplo Comparativo 8

Las muestras se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que se utilizaron 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A'-2) preparado en el Ejemplo Comparativo 2 en lugar de 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A-1). Las propiedades mecánicas y la apariencia del artículo moldeado se exponen en la Tabla 4.

35

Ejemplo 5

Se mezclaron en una volteadora 60 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A-1) preparado en el Ejemplo 1, 20 partes en peso de un caucho copolimérico de etileno/buteno (Toughmer A1050 (marca registrada), disponible de Mitsui Chemicals, Inc.), 20 partes en peso de talco (White Filler 5000 PJ (marca registrada), disponible de Matsumura Sangyo Co., Ltd.), 0,1 partes en peso de un estabilizador térmico IRGANOX 1010 (marca registrada, disponible de Ciba-Geigy KK), 0,1 partes en peso de un estabilizador térmico Irgafos 168 (marca registrada, disponible de Ciba-Geigy KK), 0,1 parte en peso de un estabilizador térmico IRGANOX 1076 (marca registrada, disponible de Ciba-Geigy KK) y 0,1 parte en peso de estearato de calcio. Después de eso, la mezcla se amasó en estado fundido por medio de una extrusora de doble tornillo de la misma manera que en el Ejemplo 1 para preparar gránulos de una composición de resina de polipropileno, y a partir de los gránulos, se prepararon los especímenes (especímenes de ASTM, placas cuadradas para la medición del coeficiente de expansión lineal) por medio de una máquina de moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 1. Las propiedades mecánicas y la apariencia del artículo moldeado se exponen en la Tabla 5.

40

45

50

Ejemplo Comparativo 9

Las muestras se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto que se utilizaron 60 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A'-1) preparado en el Ejemplo Comparativo 1 en lugar de 60 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A-1). Las propiedades mecánicas y la apariencia del artículo moldeado se exponen en la Tabla 5.

55

60

Ejemplo Comparativo 10

Las muestras se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto que se utilizaron 60 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A'-2) preparado en el Ejemplo Comparativo 2 en lugar de 60 partes

en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A-1). Las propiedades mecánicas y la apariencia del artículo moldeado se exponen en la Tabla 5.

Ejemplo 6

5

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

Un dispositivo de agitación de alta velocidad (fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd., homomezcladora TK modelo M) que tenía un volumen interno de 2 litros se purgó a fondo con nitrógeno. Después de eso, en este dispositivo se colocaron 700 ml de decano purificado, 10 g de cloruro de magnesio disponible comercialmente, 24,2 g de etanol y 3 g de Rheodol SP-S20 (nombre comercial, diestearato de sorbitán, disponible de Kao Corporation). Por medio de la agitación de la suspensión resultante, la temperatura del sistema se elevó, y la suspensión se agitó a 800 rpm durante 30 minutos a 120°C. Posteriormente, por medio de la agitación de la suspensión a una velocidad alta de modo que no se pudiera formar ningún precipitado, la suspensión se transfirió, mediante el uso de un tubo de Teflón (marca registrada) que tenía un diámetro interior a 5 mm, a un matraz de vidrio de 2 litros (equipado con un agitador) en el que se había colocado de antemano 1 litro de decano purificado enfriado a -10°C. El sólido formado por la transferencia de líquido se separó por filtración y se lavó suficientemente con n-heptano purificado para obtener un aducto sólido, en el que el etanol se había coordinado en una cantidad de 2,8 moles en base a 1 mol de cloruro de magnesio. Este aducto sólido se suspendió en decano, y en 100 ml de tetracloruro de titanio mantenido a -20°C, se introdujo agitando el aducto sólido a una cantidad de 23 mmol en términos de átomos de magnesio, para obtener una mezcla disolvente. La temperatura de esta mezcla disolvente se elevó a 80°C durante un período de 5 horas, y cuando se alcanzó una temperatura de 80°C, a la mezcla disolvente se le añadió 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla del isómero cis y el isómero trans) a una cantidad de 0,085 moles en base a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido, seguido de elevación de la temperatura a 110°C durante un período de 40 minutos. Cuando se alcanzó una temperatura de 110°C, se añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla del isómero cis y el isómero trans) en una cantidad de 0,0625 moles en base a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido, y agitando, se mantuvieron a 110°C durante 90 minutos para hacerlos reaccionar.

Una vez completada la reacción de 90 minutos, la porción sólida se recogió por medio de filtración en caliente, y esta porción sólida se resuspendió en 100 ml de tetracloruro de titanio, seguido de la elevación de la temperatura. Después de que se alcanzó una temperatura de 110°C, se llevó a cabo la suspensión durante 45 minutos con agitación y con ello se hicieron reaccionar. Una vez completada la reacción de 45 minutos, la porción sólida se recogió por medio de filtración en caliente de nuevo, y la porción sólida se lavó suficientemente con decano a 100°C y heptano hasta que no se detectó un compuesto de titanio liberado en el líquido de lavado.

Aunque el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 2$) preparado a través de las operaciones anteriores se almacenó en forma de suspensión decano, una parte del mismo se secó con el propósito de examinar la composición del catalizador.

La composición del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 2$) obtenido anteriormente fue la siguiente: titanio: 3,2% en masa, magnesio: 17% en masa, cloro: 57% en masa, 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo: 10,6% en masa, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo: 8,9% en masa, y residuo de alcohol etílico: 0,6% en masa.

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

En un matraz de tres cuellos que tenía un volumen interno de 200 ml y equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se colocó hexano deshidratado, a continuación, se introdujeron 0,75 mmoles de trietilaluminio, y la suspensión anterior del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 2$) se introdujo adicionalmente una cantidad de 0,25 mmol en términos de átomos de titanio para producir una cantidad total de 50 ml. Con agitación, la mezcla se mantuvo a 20°C y se dejó que se absorbiera una cantidad dada de propileno durante 60 minutos. Después de eso, el propileno residual se reemplazó por nitrógeno, y utilizando hexano, el lavado se llevó a cabo suficientemente para obtener un componente catalizador prepolimerizado (componente de catalizador de titanio sólido de 3 g PP/g).

55

Polimerización

En un polimerizador que tenía un volumen interno de 2 litros, se colocaron 500 g de propileno y 6 NL de hidrógeno a temperatura ambiente. Después de eso, se añadieron 0,75 mmoles de trietilaluminio, 0,025 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano y 0,0054 mmoles (en términos de átomos de titanio) del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 2$), y la temperatura en el polimerizador se elevó rápidamente hasta 70°C. Después de llevar a cabo la polimerización durante 20 minutos a 70°C, el propileno se purgó con disminución de la temperatura. Después de eso, se repitió varias veces la sustitución por nitrógeno. Después se añadieron 0,04 NL de hidrógeno, se utilizó un gas mixto de etileno/(etileno + propileno) = 43% en moles para producir una presión total de 0,4 MPa, y a esta

60

presión total, se llevó a cabo la copolimerización en fase gaseosa. La polimerización se continuó hasta que se alcanzó una cantidad de caucho (Dsol) de aproximadamente 18%. Una vez completada la reacción, se añadió una pequeña cantidad de metanol para terminar la reacción, y el propileno se purgó. Las partículas de polímero resultantes se secaron a vacío a temperatura ambiente durante una noche para obtener un copolímero en bloque a base de propileno (A-4). La cantidad de la porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) fue de 18,4% en peso, y la cantidad de la porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol) fue de 81,6% en peso.

Moldeo

Se mezclaron 100 partes en peso del copolímero en bloque a base de propileno (A-4), 0,1 partes en peso de un estabilizador térmico IRGANOX 1010 (marca registrada, disponible de Ciba Japón KK), 0,1 parte en peso de un estabilizador térmico IRGAFOS 168 (marca registrada, disponible de Ciba Japón KK), 0,1 partes en peso de un estabilizador térmico IRGANOX 1076 (marca registrada, disponible de Ciba Japón KK) y 0,1 parte en peso de estearato de calcio, y a continuación la mezcla se amasó en estado fundido por medio de una extrusora de un solo tornillo en las siguientes condiciones para preparar gránulos. A partir de los gránulos resultantes, se produjeron especímenes pequeños JIS y placas cuadradas pequeñas por medio de una máquina de moldeo por inyección (número de producto: EC40, fabricado por Toshiba Machine Co., Ltd.) en las siguientes condiciones.

Las propiedades del artículo moldeado se exponen en la Tabla 6.

Condiciones de amasado en estado fundido

Amasadora de un solo tornillo: Número de producto Laboplasto Mill10M100, fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.

Temperatura de amasado: 210°C

Velocidad de rotación del tornillo: 60 rpm

En la tolva, hubo un flujo de nitrógeno.

Condiciones de moldeo de inyección

Máquina de moldeo por inyección: número de producto EC40, fabricado por Toshiba Machine Co., Ltd.

Temperatura del cilindro: 190°C

Temperatura del molde: 40°C

Los especímenes pequeños JIS y las placas cuadradas pequeñas fueron producidos mediante un molde familiar.

Ejemplo 7

Polimerización

Utilizando el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 2$), la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto que el período de tiempo para la copolimerización en fase gaseosa se extendió hasta que se alcanzó una cantidad de caucho (Dsol) de aproximadamente 25%. Las partículas de polímero resultantes se secaron a vacío a temperatura ambiente durante una noche para obtener un copolímero en bloque a base de propileno (A-5). La cantidad de la porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) fue de 24,1% en peso, y la cantidad de la porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol) fue de 75,9% en peso.

Moldeo

El copolímero en bloque a base de propileno (A-5) se sometió a mezcla, granulación y moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 6. Las propiedades del artículo moldeado se exponen en la Tabla 6.

Ejemplo 8

Polimerización

Utilizando el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 2$), la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto que no se llevó a cabo la adición de hidrógeno en fase gaseosa. Las partículas de polímero resultantes se secaron a vacío a temperatura ambiente durante una noche para obtener un copolímero en bloque a base de propileno (A-6). La cantidad de la porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) fue de 17,6% en peso, y la cantidad de la porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol) fue de 82,4% en peso.

Moldeo

El copolímero en bloque a base de propileno (A-6) se sometió a mezcla, granulación y moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 6. Las propiedades del artículo moldeado se exponen en la Tabla 6.

Ejemplo Comparativo 11

5

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

Un dispositivo de agitación de alta velocidad (fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd., homomezcladora TK modelo M) que tenía un volumen interno de 2 litros se purgó a fondo con nitrógeno. Después de eso, en este dispositivo se colocaron 700 ml de decano purificado, 10 g de cloruro de magnesio disponible comercialmente, 24,2 g de etanol y 3 g de Rheodol SP-S20 (nombre comercial, diestearato de sorbitán, disponible de Kao Corporation). Por medio de la agitación de la suspensión resultante, se elevó la temperatura del sistema, y la suspensión se agitó a 800 rpm durante 30 minutos a 120°C. Posteriormente, por medio de la agitación la suspensión a una alta velocidad de modo que no pudiera formar ningún precipitado, la suspensión se transfirió, mediante el uso de un tubo de Teflón (marca registrada) que tenía un diámetro interior de 5 mm, a un matraz de vidrio de 2 litros (equipado con un agitador) en el que se había colocado de antemano 1 litro de decano purificado enfriado a -10°C. El sólido formado por la transferencia de líquido se separó mediante filtración y se lavaron suficientemente con n-heptano purificado para obtener un aducto sólido, en el que el etanol se había coordinado en una cantidad de 2,8 moles basándose en 1 mol de cloruro de magnesio. Este aducto sólido se suspendió en decano, y en 100 ml de tetracloruro de titanio mantenido a -20°C, se introdujo con agitación el aducto sólido en una cantidad de 23 mmol en términos de átomos de magnesio, para obtener una mezcla disolvente. La temperatura de esta mezcla disolvente se elevó a 80°C durante un período de 5 horas, y cuando se alcanzó una temperatura de 80°C, a la mezcla disolvente se le añadió ftalato de diisobutilo en una cantidad de 0,15 moles en base a 1 mol de magnesio átomo en el aducto sólido, seguido por elevación de la temperatura a 120°C durante un período de 40 minutos. Agitando, se mantuvieron a una temperatura de 120°C durante 90 minutos para hacerlos reaccionar.

Una vez completada la reacción de 90 minutos, la porción sólida se recogió por medio de filtración en caliente, y esta porción sólida se resuspendió en 100 ml de tetracloruro de titanio, seguido de elevación de la temperatura. Después de que se alcanzó una temperatura de 130°C, se llevó a cabo la suspensión durante 45 minutos con agitación y se hizo reaccionar de ese modo. Una vez completada la reacción de 45 minutos, la porción sólida se recogió por medio de filtración en caliente de nuevo, y la porción sólida se lavó suficientemente con decano a 100°C y heptano hasta que no se detectó un compuesto de titanio liberado en el líquido de lavado.

Aunque el componente catalizador de titanio sólido (β 3) preparado a través de las operaciones anteriores se almacenó en forma de una suspensión en decano, una parte de la misma se secó con el fin de examinar la composición del catalizador.

La composición del componente catalizador de titanio sólido (β 3) obtenido anteriormente fue la siguiente: titanio: 2,5% en masa, magnesio: 20% en masa, cloro: 58% en masa, ftalato de diisobutilo: 9,5% en masa, y residuo de alcohol etílico: 0,1% en masa.

Prepolimerización del componente catalizador de titanio sólido (β 3)

En un matraz de tres cuellos que tenía un volumen interno de 200 ml y equipado con un agitador, que se había purgado con nitrógeno, se colocó hexano deshidratado, a continuación, se introdujeron 0,75 mmoles de trietilaluminio, y se introdujo adicionalmente la suspensión anterior del componente catalizador de titanio sólido (β 3) en una cantidad de 0,25 mmol en términos de átomos de titanio para producir una cantidad total de 50 ml. Agitando, la mezcla se mantuvo a 20°C y se dejó que se absorbiera una cantidad dada de propileno durante 60 minutos. Después de eso, el propileno residual se reemplazó por nitrógeno, y utilizando hexano, se llevó a cabo suficientemente el lavado para obtener un componente catalizador prepolimerizado (componente catalizador de titanio sólido de 3 g PP/g).

Polimerización

En un polimerizador que tenía un volumen interno de 2 litros, se colocaron 500 g de propileno y 5,3 NL de hidrógeno a temperatura ambiente. Después de eso, se añadieron 0,84 mmoles de trietilaluminio, 0,028 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano y 0,0054 mmoles (en términos de átomos de titanio) del componente catalizador de titanio sólido (β 3), y la temperatura en el polimerizador se elevó rápidamente hasta 70°C. Después de llevar a cabo la polimerización durante 20 minutos a 70°C, el propileno se purgó con disminución de la temperatura. Después de eso, se repitió varias veces la sustitución por nitrógeno. Después se añadieron 0,04 NL de hidrógeno, se utilizó un gas mixto de etileno/(etileno + propileno) = 43% en moles para producir una presión total de 0,4 MPa, y a esta presión total, se llevó a cabo la copolimerización en fase gaseosa. La polimerización se continuó hasta que se alcanzó una cantidad de caucho (Dsol) de aproximadamente 18%. Una vez completada la reacción, se añadió una pequeña cantidad de metanol para terminar la reacción, y el propileno se purgó. Las partículas de polímero

resultantes se secaron a vacío a temperatura ambiente durante una noche para obtener un copolímero en bloque a base de propileno (A'-7).

Moldeo

5 El copolímero en bloque a base de propileno (A'-7) se sometió a mezcla, granulación y moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 6. Las propiedades del artículo moldeado se exponen en la Tabla 6.

Ejemplo comparativo 12

10 Polimerización

Utilizando el componente catalizador de titanio sólido ($\beta 3$), la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto que no se llevó a cabo la adición de hidrógeno en fase gaseosa. Las partículas de polímero resultantes se secaron a vacío a temperatura ambiente durante una noche para obtener un copolímero en bloque a base de propileno (A'-8).

Moldeo

20 El copolímero en bloque a base de propileno (A'-8) se sometió a mezcla, granulación y moldeo por inyección de la misma manera que en el Ejemplo 6. Las propiedades del artículo moldeado se exponen en la Tabla 6.

[Tabla 1]

Tabla 1

			Ej. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	
Copolímero en bloque a base de propileno			A-1	A'-1	A'-2	
D _{insol}	mmmm		%	97,4	97,6	97,5
	Mw/Mn			12,6	7,8	6,7
	Mz/Mw			9,0	5,8	5,1
	Mz/Mn			113,4	45,2	34,2
D _{sol}	Cantidad		% en peso	11,5	11,6	12
	Contenido de etileno		% en moles	46	46	46
	[η]		dL/g	3,6	3,2	3,8
	Mw/Mn			8,3	6,1	6,1
	Mz/Mw			3,9	3,7	3,8
Porción de homo-PP	MFR		g/10 min	16	15	14
	Mw/Mn			11,9	7,9	6,8
	Mz/Mw			7,4	4,9	4,4
Producto	MFR		g/10 min	10	9	9
	MT		g	0,9	0,7	0,6
	Mz/Mn			88,1	38,7	29,9
	EL	Espécimen de la ASTM	%	30	30	60
	FM	Espécimen de la ASTM	MPa	1.150	1.130	1.090

25

	Izod a 23°C	Espécimen de la ASTM	J/m	68	90	110
	Izod a -30°C	Espécimen de la ASTM	J/m	26	22	22

ES 2 445 100 T3

HDT	Espécimen de la ASTM	°C	115	111	109
Engrosamiento (a 1216 s ⁻¹)			1,8	1,5	1,4
Marca de flujo (grado de visibilidad)		10 puntos: sin marca de flujo	9,5	6	3
Ojo de pez		Número de ojos de pez/600 cm ²	220	220	390
Viscoelasticidad de sólido tan δ		°C	-57	-55	-54
Coeficiente de expansión lineal MD		×10 ⁻⁵ /°C	8,4	9,0	9,7
Coeficiente de expansión lineal TD		×10 ⁻⁵ /°C	12,1	11,8	11,9

[Tabla 2]

Tabla 2

			Ej. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	
Copolímero en bloque a base de propileno			A-2	A'-3	A'-4	
D _{insol}	mmmm		%	97,4	97,6	97,5
	Mw/Mn			12,8	7,7	6,8
	Mz/Mw			9,1	5,6	5,0
	Mz/Mn			116,5	43,1	34,0
D _{sol}	Cantidad		% en peso	8,6	8,5	9,0
	Contenido de etileno		% en moles	46	46	46
	[η]		dL/g	3,5	3,3	3,7
	Mw/Mn			8,3	6,1	6,1
	Mz/Mw			4,0	3,7	3,8
Porción de homo-PP	MFR		g/10 min	9	9	8
	Mw/Mn			12,0	7,8	6,6
	Mz/Mw			7,5	4,8	4,2
Producto	MFR		g/10 min	7	6	6
	Mz/Mn			90,0	37,4	27,7
	EL	Espécimen de la ASTM	%	30	30	40
	FM	Espécimen de la ASTM	MPa	1.350	1.290	1.240
	Izod a 23°C	Espécimen de la ASTM	J/m	52	65	77
	Izod a -30°C	Espécimen de la ASTM	J/m	25	22	24
	HDT	Espécimen de la ASTM	°C	119	114	111
	Marca de flujo (grado de visibilidad)		10 puntos: sin marca de flujo	10	4	3

ES 2 445 100 T3

[Tabla 3]

Tabla 3

			Ej. 3	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6	
Copolímero en bloque a base de propileno			A-3	A'-5	A'-6	
D _{insol}	mmmm		%	97,4	97,6	97,5
	Mw/Mn			12,7	7,9	6,6
	Mz/Mw			9,2	5,8	4,9
	Mz/Mn			116,8	45,8	32,3
D _{sol}	Cantidad		% en peso	5,9	5,8	6,0
	Contenido de etileno		% en moles	46	46	46
	[η]		dL/g	3,5	3,3	3,7
	Mw/Mn			8,3	6,1	6,1
	Mz/Mw			4,1	3,7	3,9
Porción de homo-PP	MFR		g/10 min	6	6	6
	Mw/Mn			12,1	7,8	6,8
	Mz/Mw			7,6	4,9	4,4
Producto	MFR		g/10 min	5	5	5
	Mz/Mn			92,0	38,2	29,9
	EL	Espécimen de la ASTM	%	20	40	40
	FM	Espécimen de la ASTM	MPa	1.450	1.370	1.320
	Izod a 23°C	Espécimen de la ASTM	J/m	42	48	58
	Izod a -30°C	Espécimen de la ASTM	J/m	25	25	22
	HDT	Espécimen de la ASTM	°C	120	120	115
	Marca de flujo (grado de visibilidad)		10 puntos: sin marca de flujo	9	3	3

5 [Tabla 4]

Tabla 4

			Ej. 4	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 8	
Copolímero en bloque a base de propileno			PHR	A-1 (100)	A'-5 (100)	A'-6 (100)
Agente de nucleación de cristales			PHR	0,3	0,3	0,3
Producto	MFR		g/10 min	11	9	9
	EL	Espécimen de la ASTM	%	20	30	30
	FM	Espécimen de la ASTM	MPa	1,600	1,590	1,540
	Izod a 23°C	Espécimen de la ASTM	J/m	57	74	110
	Izod a -30°C	Espécimen de la ASTM	J/m	25	24	28

ES 2 445 100 T3

				Ej. 4	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 8
	HDT	Espécimen de la ASTM	°C	128	127	127
	Marca de flujo (grado de visibilidad)		10 puntos: sin marca de flujo	10	6	5

[Tabla 5]

Tabla 5

				Ej. 5	Ej. Comp. 9	Ej. Comp. 10
Copolímero en bloque a base de propileno			PHR	A-1 (60)	A'-1 (60)	A'-2 (60)
Elastómero (copolímero de etileno/buteno)			PHR	20	20	20
Carga inorgánica (talco)			PHR	20	20	20
Producto	MFR		g/10 min	6	6	6
	EL	Espécimen de la ASTM	%	70	40	170
	FM	Espécimen de la ASTM	MPa	1.760	1.730	1.670
	Izod a 23°C	Espécimen de la ASTM	J/m	630	680	700
	Izod a -30°C	Espécimen de la ASTM	J/m	50	51	69
	HDT	Espécimen de la ASTM	°C	123	124	122
	Marca de flujo (grado de visibilidad)		10 puntos: sin marca de flujo	4	2	1
	Coeficiente de expansión lineal MD		$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	3,5	3,5	4,5
	Coeficiente de expansión lineal TD		$\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	4,2	4,8	4,9

5

[Tabla 6]

Tabla 6

				Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. Comp. 11.	Ej. Comp. 12
Copolímero en bloque a base de propileno				A-4	A-5	A-6	A'-7	A'-8
D _{insol}	mmmm		%	96,6	96,7	96,6	96,3	96,5
	Mw/Mn			13,0	13,1	12,9	6,9	7,0
	Mz/Mw			9,1	9,1	9,0	5,2	5,3
	Mz/Mn			118,3	119,2	116,1	35,9	37,1
D _{sol}	Cantidad		% en peso	18,4	24,1	17,6	17,2	16,5
	Contenido de etileno		% en moles	41	41	41	38	38
	[η]		dL/g	2,8	3,1	3,9	1,9	2,7
	Mw/Mn			8,2	8,4	8,2	6,1	6,1
	Mz/Mw			3,9	3,9	4,0	3,7	3,6
Porción de			MFR	g/10	59	54	60	57

				Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. Comp. 11.	Ej. Comp. 12
homo-PP		min						
	Mw/Mn			11,0	10,9	11,1	6,8	6,8
	Mz/Mw			7,2	7,3	7,2	4,9	4,9
Producto	MFR	g/10 min		13	10	11	19	13
	Mz/Mn			79,2	79,6	79,9	33,3	33,3
	EL	TP pequeño	%	490	510	510	560	540
	FM	TP pequeño	MPa	1.070	940	1.050	820	830
	Impacto Charpy a 23°C	TP pequeño	kJ/m ²	9,5	24,6	11,1	8,0	10,7
	Impacto Charpy a -30°C	TP pequeño	kJ/m ²	2,5	3,7	2,3	1,9	2,0
	HDT	TP pequeño	°C	88	86	87	73	76
	Engrosamiento (a 1216 s ⁻¹)			1,9	1,7	2,0	1,6	1,7
	Viscoelasticidad de sólido tan δ		°C	-50	-47	-48	-41	-42
	Coefficiente de expansión lineal MD	TP pequeño	×10 ⁻⁵ / °C	11,5	11,6	11,7	12,7	13,0
	Coefficiente de expansión lineal TD	TP pequeño	×10 ⁻⁵ / °C	12,5	12,0	13,3	13,8	14,0

Aplicabilidad industrial

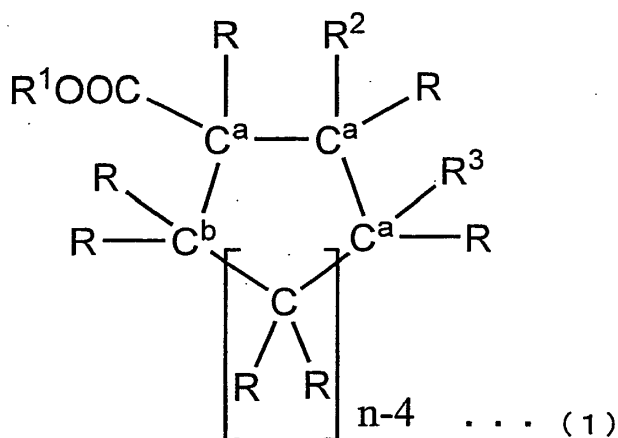
5 El copolímero en bloque a base de propileno de la presente invención y la composición que contiene el copolímero tiene una alta elasticidad en estado fundido, tiene un equilibrio excelente entre rigidez y resistencia al impacto y tienen una procesabilidad, una apariencia del artículo moldeado, una estabilidad dimensional del artículo moldeado excelentes. Por o tanto, se pueden aplicar al adelgazamiento de la pared de piezas de automóviles y piezas de materiales industriales y al aligeramiento de peso de diversos productos moldeados, tales como productos moldeados en espuma y productos moldeados por soplado.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un copolímero en bloque a base de propileno que comprende de 5 a 80% en peso de una porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) y de 20 a 95% en peso de una porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol), con la condición de que la cantidad total de la Dsol y la Dinsol sea 100% en peso, y cumpla los siguientes requisitos [1] a [3], al mismo tiempo:
- 10 [1] la distribución de peso molecular (Mw/Mn) de la Dsol es no menor de 7,0, pero no mayor de 30,
 [2] la distribución de peso molecular (Mw/Mn) de la Dinsol es no menor de 7,0, pero no mayor de 30, y Mz/Mw de las mismas es no menor de 6,0 pero no mayor de 20, y
 [3] la fracción péntada. (mmmm) de la Dinsol no es inferior a 93%.
- 15 2. El copolímero en bloque a base de propileno como se ha reivindicado en la reivindicación 1, que satisface adicionalmente el siguiente requisito [4]:
 [4] la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) de la Dsol es no menor de 1,5, pero no mayor de 10,0.
- 20 3. El copolímero en bloque a base de propileno como se ha reivindicado en la reivindicación 1 o 2, que satisface adicionalmente el siguiente requisito [5]:
 [5] Mz/Mn de la Dinsol es no menor de 70 pero no mayor de 300.
- 25 4. El copolímero en bloque a base de propileno como se ha reivindicado en la reivindicación 1 o 2, en donde la porción soluble en n-decano a temperatura ambiente (Dsol) contiene, como componente principal, un caucho copolimérico que comprende propileno y una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono, y la porción insoluble en n-decano a temperatura ambiente (Dinsol) contiene, como componente principal, un (co)polímero cristalino a base de propileno que comprende 98,5 a 100% en moles de propileno y de 0 a 1,5% en moles de una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono.
- 30 5. El copolímero en bloque a base de propileno como se ha reivindicado en la reivindicación 4, en donde la etapa para prepara el caucho copolimérico comprende la polimerización de propileno y una o más olefinas seleccionadas entre etileno y α -olefinas de 4 a 20 átomos de carbono en una etapa.
- 35 6. El copolímero en bloque a base de propileno como se ha reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se obtiene polimerizando olefinas que contienen propileno en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende:
- 40 un componente catalizador de titanio sólido (I) que contiene titanio, magnesio, halógeno, un compuesto éster cíclico (a) representado por la siguiente fórmula (1) y un compuesto éster cíclico (b) representado por la siguiente fórmula (2), un compuesto organometálico (II) que contiene un átomo de metal seleccionado del Grupo 1, el Grupo 2 y el Grupo 13 de la tabla periódica, y si fuera necesario, un donador de electrones (III);

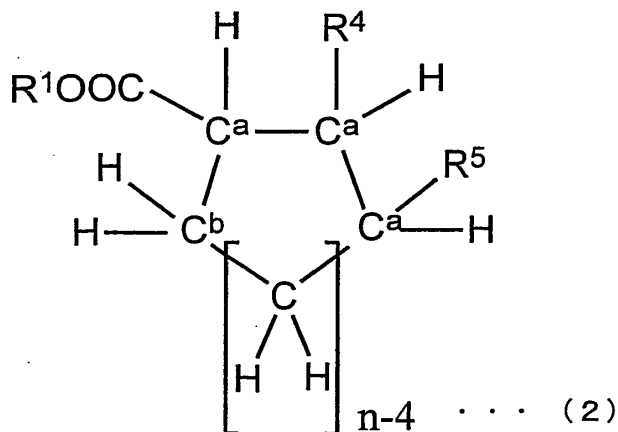
[Quim. 1]



- 45 en donde n es un número entero de 5 a 10,
 R^2 y R^3 son cada uno independientemente COOR^1 o R, al menos uno de R^2 y R^3 es COOR^1 , y los enlaces sencillos (el enlace C-C^b, el enlace C^a-C^b en el caso en el que R^3 es COOR^1 , y el enlace C-C (en el caso en el que n es 6 a 10)) en el esqueleto cíclico pueden ser remplazados cada uno por un enlace doble,

cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono, los R plurales son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y que pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, pero al menos un R no es un átomo de hidrógeno, en un esqueleto del anillo formado a partir de los R plurales unidos entre sí, puede estar contenido un enlace doble, y cuando están contenidos en el esqueleto del anillo dos o más C^a a cada uno de los cuales está unido COOR¹, el número de átomos de carbono para constituir el esqueleto del anillo se encuentra en el intervalo de 5 a 10;

[Quim. 2]



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

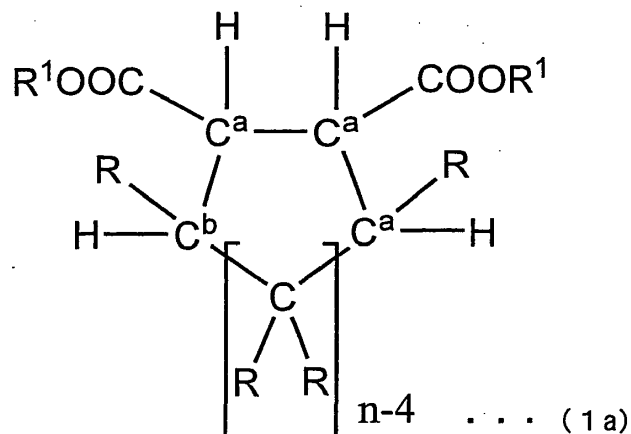
R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente COOR¹ o un átomo de hidrógeno, al menos uno de R⁴ y R⁵ es COOR¹, cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono, y los enlaces sencillos (el enlace C-C^b, el enlace C^a-C^b en el caso en el que R⁵ es COOR¹, y el enlace C-C (en el caso en el que n es 6 a 10)) en el esqueleto cíclico pueden ser reemplazados cada uno por un enlace doble.

7. El copolímero en bloque a base de propileno como se reivindica en la reivindicación 6, en donde en la fórmula (1) y/o la fórmula (2), todos los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico son enlaces sencillos.

8. El copolímero en bloque a base de propileno como se reivindica en la reivindicación 6, en donde en la fórmula (1) y/o la fórmula (2), n es 6.

9. El copolímero en bloque a base de propileno como se reivindica en la reivindicación 6, en donde el compuesto éster cíclico (a) está representado por la siguiente fórmula (1a), y el compuesto éster cíclico (b) está representado por la siguiente fórmula (2a);

[Quim. 3]



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

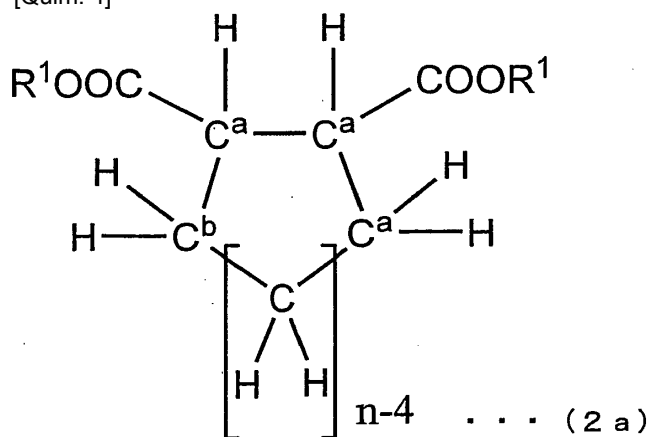
los enlaces sencillos (el enlace C-C (en el caso en el que n es 6 a 10), el enlace C^a-C y el enlace C^b-C) en el esqueleto cíclico pueden ser remplazados cada uno por un enlace doble,

cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono,

5 los R plurales son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y que pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, pero al menos un R no es un átomo de hidrógeno,

10 en un esqueleto del anillo formado a partir de los R plurales unidos entre sí, puede estar contenido un enlace doble, y cuando dos o más C^a a cada uno de los cuales está unido COOR¹ están contenidos en el esqueleto del anillo, el número de átomos de carbono que constituye el esqueleto del anillo se encuentra en el intervalo de 5 a 10;

[Quim. 4]



15 en donde n es un número entero de 5 a 10, cada R¹ es independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono, y los enlaces sencillos (el enlace C-C (en el caso en el que n es 6 a 10), el enlace C^a-C y el enlace C^b-C) en el esqueleto cíclico pueden ser remplazados cada uno por un enlace doble.

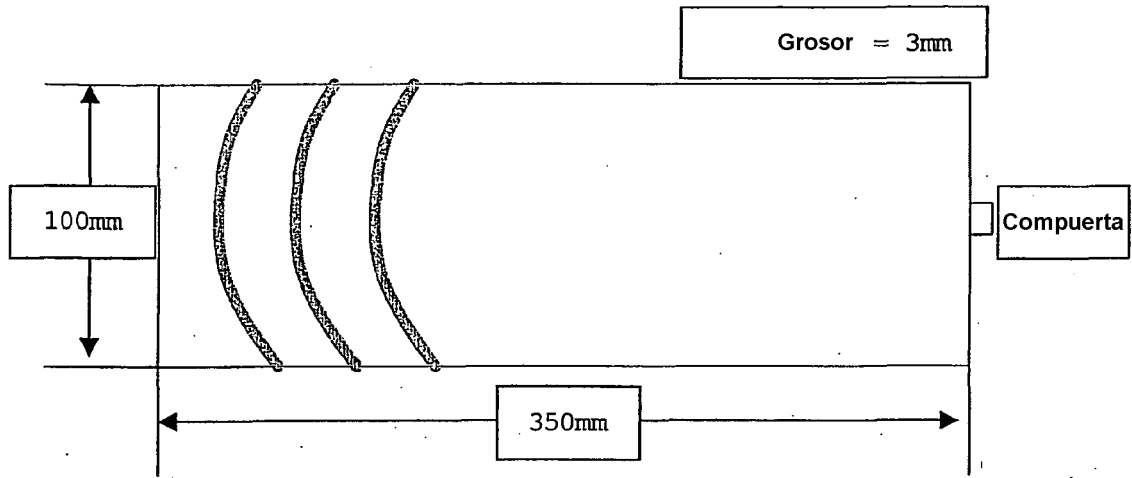
20 10. El copolímero en bloque a base de propileno como se reivindica en la reivindicación 9, en donde en la fórmula (1a) y la fórmula (2a), todos los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico son enlaces sencillos.

25 11. El copolímero en bloque a base de propileno como se reivindica en la reivindicación 9, en donde en la fórmula (1a) y la fórmula (2a), n es 6.

12. Una composición de resina de propileno que comprende el copolímero en bloque a base de propileno como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y una carga inorgánica y/o un elastómero.

30 13. Un producto moldeado que comprende el copolímero en bloque a base de propileno como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

