

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 622**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2006 E 06712020 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 1840138**

54 Título: **Proceso de producción de un polímero olefínico y un componente catalizador de titanio sólido**

30 Prioridad:

19.01.2005 JP 2005011512

19.01.2005 JP 2005011513

19.01.2005 JP 2005011514

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

04.03.2014

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;
HASHIDA, HISAO;
TSUTSUI, TOSHIYUKI;
YAMAMOTO, KUNIO;
SHIBAHARA, ATSUSHI y
SHINOZAKI, TETSUNORI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 445 622 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

Proceso de producción de un polímero olefínico y un componente catalizador de titanio sólido

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un polímero olefínico que tiene 3 o más átomos de carbono, ilustrado de forma representativa por propileno, en particular a un proceso de producción que es adecuado para la producción de un polímero que tiene una distribución de pesos moleculares amplia. Además, la invención se refiere a un componente catalizador de titanio sólido que es adecuado para la producción del polímero olefínico.

Antecedentes en la técnica

15 Como catalizadores para la producción de un polímero olefínico tales como homopolímeros de etileno y una α -olefina, y un copolímero de etileno/una α -olefina, de forma convencional se conocen los catalizadores que contienen un compuesto de titanio soportados sobre un haluro de magnesio en estado activo (en lo sucesivo, el término "polimerización" se puede describir para englobar tanto la "homopolimerización" como la "copolimerización").

20 Como catalizador para la polimerización de olefinas, se conoce de forma generalizada un catalizador que contiene tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio, que se denomina catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador compuesto de un componente catalizador de titanio sólido que comprende magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones, y un compuesto organometálico, y similares.

25 Este último catalizador presenta una alta actividad en la polimerización de α -olefinas tales como propileno y 1-buteno, además de etileno. Por otra parte, el polímero de α -olefina obtenido puede tener una alta estereorregularidad.

30 En el documento JP-A N° 57-63310 (Documento de Patente 1), etc. se ha informado que cuando entre estos catalizadores se utiliza, en particular, un catalizador que comprende un componente catalizador de titanio sólido que tiene un donador de electrones, soportado sobre él, seleccionado entre ésteres de ácidos carboxílicos, ilustrados por lo general mediante los ésteres del ácido ftálico, y como componente cocatalizador, un compuesto de alquil aluminio, y un compuesto de silicio que tiene al menos un Si-OR (en donde R es un grupo hidrocarbonado), presentan una actividad de polimerización y una estereoespecificidad excelentes.

35 Los polímeros obtenidos al utilizar el catalizador descrito anteriormente con frecuencia tienen unas distribuciones de pesos moleculares más estrechas, en comparación con los polímeros obtenidos al utilizar un catalizador de Ziegler-Natta. Es sabido que los polímeros que tienen unas distribuciones de pesos moleculares estrechas tienden a tener una "baja fluidez en estado fundido", "baja tensión en estado fundido", "mala moldeabilidad", "rigidez ligeramente baja", o similares. Por el contrario, desde el punto de vista de la mejora de la productividad, la reducción de los costes, o similares, se han desarrollado diversas tecnologías de moldeo a alta velocidad tales como, por ejemplo, tecnologías de estiramiento a alta velocidad dirigidas a mejorar la productividad de la película estirada.

45 Cuando los polímeros que tienen unas distribuciones de pesos moleculares relativamente estrechas como se ha descrito anteriormente se deben estirar a una alta velocidad, por ejemplo, el estrechamiento o el alabeo de las películas se pueden hacer más evidentes debido a una falta de tensión en estado fundido, y así es difícil mejorar la productividad. Por tanto, el mercado demanda polímeros que tengan unas tensiones en estado fundido más altas.

50 Con el fin de resolver estos problemas, se han presentado muchos artículos referidos a un método para ampliar las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros mediante la producción de polímeros que tengan diferentes pesos moleculares por medio de una polimerización multietapa (documento JP-A N° 5-170843 (Documento de Patente 2)), un catalizador que comprende diversos tipos de donadores de electrones (documento JP-A N° 3-7703 (Documento de Patente 3)), un catalizador que utiliza un éster del ácido succínico que tiene un carbono asimétrico como donador de electrones contenido en el componente catalizador de titanio sólido (folleto de la Publicación Internacional WO 01/057099 (Documento de Patente 4), folleto de la Publicación Internacional WO 00/63261 (Documento de Patente 5), folleto de la Publicación Internacional WO 02/30998 (Documento de Patente 6), y similares.

60 Por otra parte, el documento JP-A N° 2001-114811 (Documento de Patente 7) y el documento JP-A N° 2003-40918 (Documento de Patente 8) desvelan un componente catalizador sólido para la polimerización de olefina(s), que se obtiene poniendo en contacto un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio y un compuesto donador de electrones, y un catalizador para la polimerización de olefina(s) que comprende el componente catalizador. Como compuesto donador de electrones, en la invención se utilizan ésteres del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico que tienen una pureza de los isómeros trans del 80 % o superior como se describe en el Documento de Patente 7; y en la invención se utilizan diésteres del ácido ciclohexenodicarboxílico como se describe en el Documento de Patente 8. Como ejemplo específico de estos diésteres del ácido ciclohexenodicarboxílico, sólo se desvela el diéster del ácido

1-ciclohexenodicarboxílico, en el que el grupo alcóxicarbonilo está unido en posición 1 y en posición 2 del anillo ciclohexeno del 1-ciclohexeno (párrafos [0021] a [0024], y Ejemplos). No obstante, los Documentos de Patente 7 y 8 no ofrecen ninguna descripción acerca de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros olefínicos.

5 El documento de Estados Unidos 4.725.656 describe métodos para la preparación de polímeros olefínicos a partir de un componente catalizador de titanio sólido que comprende titanio, magnesio, halógeno, y un compuesto de éster cíclico. El compuesto de éster cíclico se selecciona del grupo que consiste en mono- o poli-ésteres cíclicos tales como ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo, furano-3,4-dicarboxilato de dietilo, pirrol-2,3-dicarboxilato de di-
10 isobutilo, ciclohexeno-1,6-dicarboxilato de dietilo, 1,2-bencenodiacetato de di-n-propilo, y tetrahidrotiofeno-2,3-dicarboxilato de n-butilo. El proceso de preparación se puede llevar a cabo a una presión de polimerización entre presión atmosférica y 100 kg/cm² aproximadamente (9,8 MPa aproximadamente), y preferentemente de 2 aproximadamente a 50 kg/cm² aproximadamente (de 0,20 aproximadamente a 4,9 MPa aproximadamente). Se ilustran las reacciones de polimerización de olefinas realizadas a una presión de polimerización de 7 kg/cm² (manométrica) (0,78 MPa a presión absoluta), que es 0,26 veces tan alta como la presión de vapor de saturación de
15 la olefina a 70 °C (3,0 MPa a presión absoluta).

[Documento de Patente 1] JP-A Nº 57-63110

[Documento de Patente 2] JP-A Nº 5-170843

[Documento de Patente 3] JP-A Nº 3-7703

20 [Documento de Patente 4] Folleto de la Publicación Internacional WO 01/057099

[Documento de Patente 5] Folleto de la Publicación Internacional WO 00/63261

[Documento de Patente 6] Folleto de la Publicación Internacional WO 02/30998

[Documento de Patente 7] JP-A Nº 2001-114811

[Documento de Patente 8] JP-A Nº 2003-40.918

25 [Documento de Patente 9] EE.UU. 4.725.656 A

Descripción de la invención

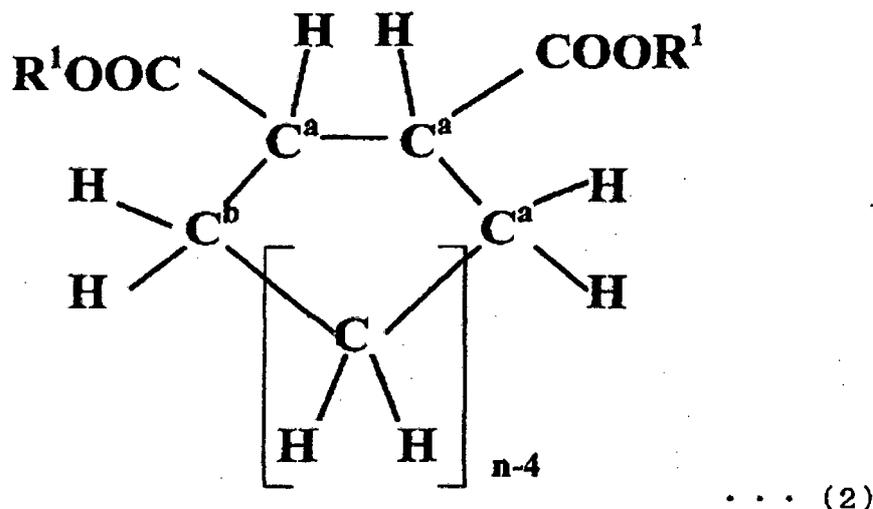
30 No obstante, los catalizadores descritos anteriormente son catalizadores que tienen un efecto de ampliación de la distribución de pesos moleculares del polímero olefínico insuficiente, y de acuerdo con la investigación realizada por los presentes inventores, la distribución de pesos moleculares se amplía al incrementar el contenido de los componentes de bajo peso molecular. Así, no se puede decir que los catalizadores hayan mejorado suficientemente la tensión en estado fundido del polímero olefínico, según se desprende del comportamiento del mercado, y además los mercados señalan el problema de que los costes necesarios para la producción de los catalizadores son
35 elevados. Por otra parte, desde el punto de vista de la reducción de los costes, el aspecto de un catalizador o un proceso para la producción de un polímero olefínico que haga posible producir un polímero olefínico que tenga una distribución de pesos moleculares ampliada por medio de un proceso más simple es un deseo del mercado.

40 Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para la producción de un polímero olefínico que sea capaz de producir de forma conveniente un polímero olefínico que tenga una distribución de pesos moleculares amplia y una alta tensión en estado fundido, y que sea adecuado para el estiramiento a alta velocidad y el moldeo a alta velocidad.

45 Además, es otro objetivo de la invención proporcionar un componente catalizador que sea capaz de producir convenientemente un polímero olefínico que tenga una distribución de pesos moleculares amplia y una alta tensión en estado fundido, y que sea adecuado para el estiramiento a alta velocidad y el moldeo a alta velocidad.

50 Los presentes inventores han realizado estudios exhaustivos, y como consecuencia, han comprobado que cuando se utiliza un componente catalizador de titanio sólido que comprende un compuesto de éster cíclico específico que tiene una pluralidad de grupos éster de ácido carboxílico, el efecto de la obtención de un polímero olefínico que tenga una distribución de pesos moleculares amplia se puede compatibilizar enormemente con la actividad de la polimerización y la estereorregularidad del polímero obtenido. Así, han completado la invención en relación a un componente catalizador. Además, los Documentos de Patente 7 y 8 no ofrecen ninguna descripción acerca de un compuesto de éster cíclico (a-1) representado mediante la fórmula siguiente (2).

55 El componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención se caracteriza porque comprende titanio, magnesio, halógeno, y el compuesto de éster cíclico (a-1) especificado mediante la fórmula siguiente (2):



en la que n es un número entero de 5 a 10;
 un enlace sencillo (excluyendo enlaces C^a-C^a y un enlace C^a-C^b) en el esqueleto cíclico se puede sustituir con un
 5 doble enlace; y
 cada uno de los R¹ son independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de
 carbono.

Además, la pureza de los isómeros trans del compuesto representado mediante la fórmula anterior (2) es del 51 al
 10 79 %.

Se prefiere que los enlaces entre los átomos de carbono del esqueleto cíclico del compuesto de éster cíclico (a-1)
 sean todos enlaces sencillos.

15 Se prefiere que el esqueleto cíclico del compuesto de éster cíclico (a-1) tenga 6 átomos de carbono.

Los presentes inventores han realizado estudios exhaustivos, y como consecuencia, han comprobado que con la
 polimerización se lleva a cabo al utilizar un componente catalizador de titanio sólido que comprende un compuesto
 hidrocarbonado cíclico específico que tiene una pluralidad de grupos éster de ácido carboxílico, controlando la
 20 presión interna del recipiente de polimerización a una presión específica, y preferentemente en condiciones de una
 elevada concentración de monómeros que se ilustran mediante la polimerización en masa, se puede preparar un
 polímero olefínico que tiene una distribución de pesos moleculares amplia. Así, han completado la invención en
 relación a un proceso para la producción de un polímero olefínico. Además, los Documentos de Patente 7 y 8 no
 ofrecen ninguna descripción o divulgación acerca del efecto del proceso de polimerización sobre la distribución de
 25 pesos moleculares del polímero olefínico.

El proceso para la producción de un polímero olefínico de la invención se caracteriza porque comprende la
 polimerización de una olefina que tiene 3 o más átomos de carbono en presencia de un catalizador para la
 30 polimerización de la olefina que comprende un componente catalizador de titanio sólido (I) que comprende titanio,
 magnesio, halógeno, y un compuesto de éster cíclico,
 un componente catalizador de un compuesto organometálico (II) que comprende un elemento metálico seleccionado
 de los Grupos I, II y XIII de la tabla periódica,
 a una presión interna del recipiente de polimerización que es 0,25 veces o superior tan alta como la presión de vapor
 35 de saturación de la olefina a la temperatura de polimerización.

Como olefina que tiene 3 o más átomos de carbono, se prefiere una α-olefina que tenga de 3 a 6 átomos de
 carbono, y son preferidas en particular el polipropileno, 1-buteno y 4-metil-1-penteno.

El valor de Mw/Mn tal y como se determina por mediciones de GPC del polímero olefínico preferentemente es de 6 o
 40 superior.

El proceso para la producción de un polímero olefínico de la invención es adecuado para la producción de un
 polímero olefínico que tiene una distribución de pesos moleculares amplia.

45 Además, cuando se utiliza el proceso para la producción de un polímero olefínico de la invención, se puede esperar
 que se pueda preparar un polímero olefínico, por ejemplo, que tenga una rigidez excelente, así como propiedades
 de moldeo tales como una capacidad de estiramiento a alta velocidad y moldeabilidad a alta velocidad.

Además, cuando se utiliza el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención, se puede producir un polímero olefínico que tiene una distribución de pesos moleculares amplia y una alta estereoregularidad con una alta actividad.

- 5 Cuando se utiliza el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención, se puede esperar que se pueda preparar un polímero olefínico, por ejemplo, que tenga una rigidez excelente, así como propiedades de moldeo tales como una capacidad de estiramiento a alta velocidad y moldeabilidad a alta velocidad.

Breve descripción de los dibujos

- 10 La Figura 1 es un cromatograma de GPC de polipropileno obtenido en el Ejemplo de Referencia 4, el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2.

Descripción de las realizaciones preferidas

- 15 A continuación se describirá con detalle el proceso para la producción de un polímero olefínico y el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de acuerdo con la invención.

[Proceso para la producción del polímero olefínico]

- 20 El proceso para la producción de un polímero olefínico de acuerdo con la invención se caracteriza porque comprende la polimerización de una olefina que tiene 3 o más átomos de carbono en presencia de un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende un componente catalizador de titanio sólido (I-1) como se describe a continuación, y un componente catalizador de un compuesto organometálico (II) que comprende un elemento metálico seleccionado de los Grupos I, II y XIII de la tabla periódica, a una presión interna en el recipiente de polimerización que es 0,25 veces o superior tan alta como la presión de vapor de saturación de la olefina a la temperatura de polimerización.

- 30 De acuerdo con la invención, incluso con una única etapa de polimerización, se puede obtener un polímero olefínico que tiene una distribución de pesos moleculares amplia, y así incluso con un proceso en el que no se puede realizar una polimerización multietapa, es decir, un proceso de polimerización que incluye la variación de las condiciones durante la polimerización, se puede obtener un polímero olefínico que tiene una distribución de pesos moleculares amplia.

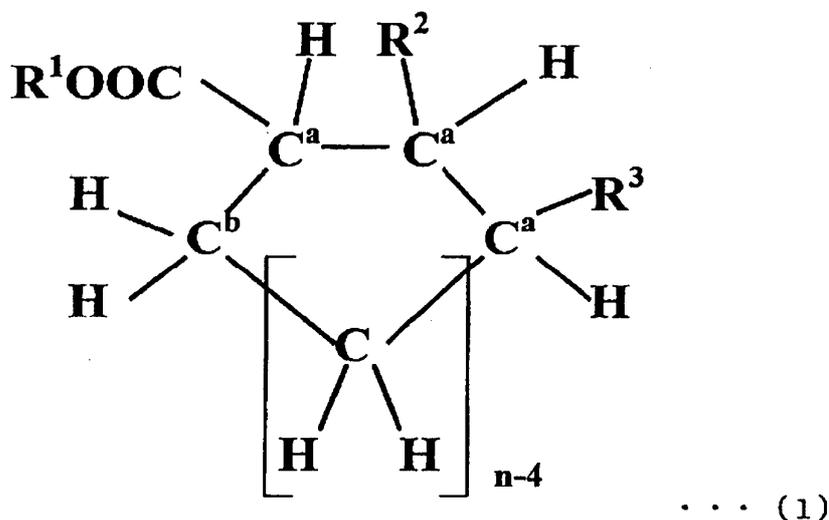
- 35 En primer lugar, se describirá cada uno de los componentes catalizadores.

[Componente catalizador de titanio sólido (I)]

- 40 El componente catalizador de titanio sólido (I) que se describe en este documento para ayudar a entender la invención comprende titanio, magnesio, halógeno, y el compuesto de éster cíclico (a).

<Compuesto de éster cíclico (a)>

- 45 El compuesto de éster cíclico (a) descrito anteriormente comprende una pluralidad de grupos éster de ácido carboxílico, y está representado mediante la siguiente fórmula (1):



En la fórmula (1), n es un número entero de 5 a 10, preferentemente un número entero de 5 a 7, y en particular preferentemente 6. Además, C^a y C^b representan átomos de carbono.

- 5 Es preferible que los enlaces entre los átomos de carbono sean todos enlaces sencillos en el esqueleto cíclico, pero cualquiera de los enlaces sencillos, excluyendo los enlaces C^a-C^a , y un enlace C^a-C^b en el caso en el que R^3 es un átomo de hidrógeno, en el esqueleto cíclico se puede sustituir con dobles enlaces.

- 10 R^2 y R^3 son cada uno independientemente $COOR^1$ o un átomo de hidrógeno, y al menos uno de R^2 y R^3 es $COOR^1$, y cada uno de los R^1 son independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 15 Una pluralidad de R^1 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono, incluso más preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono, y en particular preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de estos grupos hidrocarbonados incluyen 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, un grupo eicosilo, y similares, y entre ellos, se prefieren un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo y un grupo octilo, y los más preferidos son un grupo n-butilo y un grupo isobutilo.

Los ejemplos del compuesto de éster cíclico (a) incluyen

- 25 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,
 30 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,
 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 35 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 40 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 ciclopentano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 ciclopentano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 45 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 cicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 cicloheptano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 50 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,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 55 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 60 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,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 65 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,

- 5 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 10 4-ciclohepteno-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohepteno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 5-cicloocteno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 6-ciclodeceno-1,2-dicarboxilato de dietilo,

y similares.

- 15 Los compuestos que tienen la estructura diéster como se ha descrito anteriormente pueden existir en forma de isómero cis o de isómero trans, cualquiera de ellos que tiene efectos que son consistentes con el propósito de la invención.

- 20 Para la estructura diéster de fórmula (2), la pureza de los isómeros trans (relación de isómeros trans en los isómeros trans e isómeros cis) es del 51 al 79 %. La pureza de los isómeros trans es más preferentemente del 55 al 79 %, incluso más preferentemente del 60 al 79 %, y en particular preferentemente del 65 al 79 %.

- 25 En particular, la pureza de los isómeros trans del diéster del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico en el que $n = 6$ en la fórmula (1) está dentro del intervalo anterior.

- 30 Cuando la pureza de los isómeros trans es inferior al 51 %, el efecto de ampliar la distribución de pesos moleculares puede ser insuficiente, y la actividad o estereoespecificidad puede ser insuficiente. Cuando la pureza de los isómeros trans es superior al 79 %, el efecto de ampliar la distribución de pesos moleculares puede ser insuficiente. Es decir, cuando la pureza de los isómeros trans está dentro del intervalo descrito anteriormente, el efecto de ampliar la distribución de pesos moleculares del polímero obtenido se puede compatibilizar enormemente con la actividad del catalizador y la alta estereorregularidad del polímero obtenido.

- 35 Como compuesto de éster cíclico (a) descrito anteriormente, se prefiere un compuesto que tenga una estructura de diéster de ácido cicloalcano-1,2-dicarboxílico, y son preferidos en particular el

- 40 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,
 45 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,

y similares.

- 50 Entre estos compuestos, son más preferidos el

- 55 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,

y similares.

- 60 La razón de ello es que estos compuestos tienen un alto rendimiento catalítico, y se pueden preparar utilizando una reacción de Diels-Alder a un coste relativamente bajo.

- 65 Mediante el proceso para la producción de un polímero olefínico de la invención, se puede obtener un polímero que tenga una distribución de pesos moleculares amplia. La razón de ello se desconoce actualmente, pero se asume que es la siguiente.

Es sabido que las estructuras hidrocarbonadas cíclicas forman varias estructuras estéricas tales como conformaciones en silla y conformaciones en bote. Estas diversas estructuras estéricas que pueden adoptar dar lugar a la formación de diversas especies activas sobre el componente catalizador de titanio sólido (I). En particular, si el enlace entre un átomo de carbono unido con un grupo éster (grupo COOR¹) y otro átomo de carbono unido con un grupo éster (grupo COOR¹) entre los átomos de carbono que constituyen el esqueleto cíclico del compuesto de éster cíclico (a) es un enlace sencillo, se incrementa la variación de la estructura estérica que se puede adoptar. Como consecuencia, cuando la polimerización de la olefina se lleva a cabo utilizando el componente catalizador de titanio sólido (I), se pueden preparar de una vez polímeros olefínicos que tienen diversos pesos moleculares, es decir, se pueden preparar polímeros olefínicos que tienen distribuciones de pesos moleculares amplias.

Estos compuestos se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más. Además, estos compuestos de éster cíclicos (a) se pueden utilizar en combinación con un componente catalizador (b) como se describe a continuación, mientras no produzca ningún efecto adverso sobre el propósito de la invención.

Además, el compuesto de éster cíclico (a) se puede formar durante el proceso de producción del componente catalizador de titanio sólido (I). Por ejemplo, cuando se produce el componente catalizador de titanio sólido (I), el compuesto de éster cíclico (a) se puede hacer contener en el componente catalizador de titanio sólido mediante un proceso que supone sustancialmente la puesta en contacto entre sí de un ácido carboxílico anhidro o un dihaluro de ácido carboxílico correspondiente al compuesto de éster cíclico (a), y un alcohol correspondiente.

Para la producción del componente catalizador de titanio sólido (I) se utiliza un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio, además del compuesto de éster cíclico (a).

<Compuesto de magnesio>

Los ejemplos específicos del compuesto de magnesio incluyen compuestos de magnesio muy conocidos que incluyen 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; compuestos de alcoximagnesio tales como etoximagnesio, isopropoximagnesio, butoximagnesio y 2-etilhexoximagnesio; compuestos de ariloximagnesio tales como fenoximagnesio; carboxilatos de magnesio tales como estearato de magnesio; y similares.

Estos compuestos de magnesio se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos. Además, estos compuestos de magnesio pueden estar en forma de complejo o de material compuesto con otros metales, o en forma de mezcla con otros compuestos metálicos.

Entre estos, se prefieren los compuestos de magnesio que contienen halógeno, y preferentemente los más utilizados son los haluros de magnesio, en particular el cloruro de magnesio. Además, preferentemente también se utilizan compuestos de alcoximagnesio tales como etoximagnesio. Por otra parte, los compuestos de magnesio pueden proceder de otros materiales, por ejemplo, los que se obtienen mediante la puesta en contacto entre sí de un compuesto de organomagnesio tal como un reactivo de Grignard, y un haluro de titanio, haluro de silicio, haluro de alcohol, y similar.

<Compuesto de titanio>

Los ejemplos del compuesto de titanio incluyen un compuesto de titanio tetravalente representado mediante la fórmula siguiente:



(en la que R es un grupo hidrocarbonado, X es un átomo de halógeno, y g satisface la condición $0 \leq g \leq 4$). Más específicamente, sus ejemplos incluyen

tetrahaluros de titanio tales como TiCl_4 y TiBr_4 ;

trihaluros de alcoxítitanio tales como $\text{Ti(OCH}_3\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Br}_3$ y $\text{Ti(O-iso-C}_4\text{H}_9\text{)Br}_3$;

dihaluros de alcoxítitanio tales como $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_2\text{Cl}_2$ y $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Cl}_2$,

monohaluros de alcoxítitanio tales como $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_3\text{Cl}$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)}_3\text{Cl}$ y $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{Br}$;

compuestos de tetraalcoxítitanio tales como $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_4$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_4$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)}_4$ y $\text{Ti(O-2-etilhexilo)}_4$;

y similares.

Entre estos, se prefieren los tetrahaluros de titanio, y en particular se prefiere el tetracloruro de titanio. Estos compuestos de titanio se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos.

Los ejemplos de los compuestos de magnesio y los compuestos de titanio incluyen aquellos descritos con detalle en el Documento de Patente 1, Documento de Patente 2, o similares descritos anteriormente.

Para la producción del componente catalizador de titanio sólido (I), se puede emplear sin limitación un método muy conocido, excepto porque se utiliza el compuesto de éster cíclico (a). Los ejemplos preferibles específicos del proceso incluyen los siguientes procesos (P-1) a (P-4).

5 (P-1) Proceso de puesta en contacto de un aducto sólido que comprende un compuesto de magnesio y un componente catalizador (b) descrito a continuación, un compuesto de éster cíclico (a) y un compuesto de titanio en estado líquido entre sí en estado suspendido en coexistencia con un disolvente hidrocarbonado inerte.

10 (P-2) Proceso de puesta en contacto de un aducto sólido que comprende un compuesto de magnesio y un componente catalizador (b), un compuesto de éster cíclico (a) y un compuesto de titanio en estado líquido entre sí en diversas etapas.

15 (P-3) Proceso de puesta en contacto de un aducto sólido que comprende un compuesto de magnesio y un componente catalizador (b), un compuesto de éster cíclico (a) y un compuesto de titanio en estado líquido entre sí en estado suspendido en coexistencia con un disolvente hidrocarbonado inerte, y en diversas etapas.

20 (P-4) Proceso de puesta en contacto de un compuesto de magnesio en estado líquido que comprende un compuesto de magnesio y un componente catalizador (b), un compuesto de titanio en estado líquido y un compuesto de éster cíclico (a) entre sí.

La temperatura de reacción para la producción del componente catalizador de titanio sólido (I) preferentemente está en el intervalo de -30 °C a 150 °C, más preferentemente de -25 °C a 130 °C, incluso más preferentemente de -25 °C a 120 °C, y en particular de -25 °C a 110 °C, preferentemente de -25 °C a 105 °C.

25 Además, la producción del componente catalizador de titanio sólido se puede llevar a cabo, si es necesario, en presencia de un medio muy conocido. Los ejemplos del medio incluyen compuestos de hidrocarburos aromáticos tales como tolueno que tienen cierta polaridad, hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos alicíclicos muy conocidos tales como heptano, octano, decano y ciclohexano, y entre estos, preferentemente se ilustran los hidrocarburos alifáticos.

30 Cuando la reacción de polimerización de la olefina se lleva a cabo utilizando el componente catalizador de titanio sólido (I) preparado dentro del intervalo descrito anteriormente, el efecto de la obtención de un polímero que tenga una distribución de pesos moleculares amplia se puede compatibilizar enormemente con la actividad del catalizador y la alta estereorregularidad del polímero obtenido.

35 (Componente catalizador (b))

40 Para el componente catalizador (b) utilizado para la formación del aducto sólido o compuesto de magnesio en estado líquido descritos anteriormente, se prefieren compuestos muy conocidos que pueden solubilizar el compuesto de magnesio en un intervalo de temperaturas desde temperatura ambiente a 300 °C aproximadamente, y se prefieren, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, aminas, ácidos carboxílicos y sus mezclas. Los ejemplos de estos compuestos incluyen los que se describen con detalle en el Documento de Patente 1 o Documento de Patente 2 descritos anteriormente.

45 Ejemplos más específicos de alcoholes que tienen la capacidad de solubilizar el compuesto de magnesio incluyen alcoholes alifáticos tales como metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, etilenglicol, 2-metilpentanol, 2-etilbutanol, n-heptanol, n-octanol, 2-etilhexanol, decanol y dodecanol;
alcoholes alicíclicos tales como ciclohexanol y metilciclohexanol;
alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico y alcohol metilbencílico;
50 alcoholes alifáticos que tienen un grupo alcoxi tal como n-butil celosolva;
y similares.

Los ejemplos de los ácidos carboxílicos incluyen ácidos carboxílicos orgánicos que tienen al menos 7 átomos de carbono, tales como ácido caprílico y ácido 2-etilhexanoico. Los ejemplos de aldehídos incluyen aldehídos que
55 tienen al menos 7 átomos de carbono, tales como aldehído caprílico y 2-etilhexil aldehído.

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

60 Como componente catalizador (b), se prefieren los alcoholes descritos anteriormente, y en particular se prefieren el etanol, propanol, butanol, isobutanol, hexanol, 2-etilhexanol, decanol y similares.

Las cantidades del compuesto de magnesio y del componente catalizador (b) a utilizar en la producción del aducto sólido o compuesto de magnesio en estado líquido varían dependiendo de sus tipos, las condiciones de contacto, o
65 similares, pero el compuesto de magnesio se utiliza en una cantidad de 0,1 a 20 mol/litro, y preferentemente de 0,5 a 5 mol/litro por unidad de volumen del componente catalizador (b). Además, si se desea, conjuntamente se puede

utilizar un medio que es inerte al aducto sólido.

Los ejemplos de este medio incluyen los compuestos de hidrocarburos aromáticos tales como tolueno que tienen cierta polaridad, e hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos alicíclicos muy conocidos tales como heptano, octano, decano y ciclohexano, y entre estos, preferentemente se ilustran los hidrocarburos alifáticos.

La relación compositiva de magnesio en el aducto sólido o el compuesto de magnesio en estado líquido obtenido a componente catalizador (b) varía dependiendo del tipo de compuesto a utilizar, y así no se puede definir de forma general, pero la cantidad del componente catalizador (b) preferentemente está en el intervalo de 2,6 moles o superior, y más preferentemente de 2,7 moles o superior o 5 moles o inferior, relativo a 1 mol de magnesio en el compuesto de magnesio.

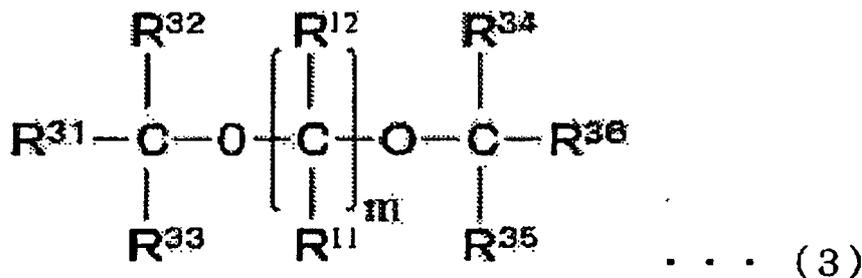
<Éster y/o compuesto de ácido carboxílico aromático que tienen dos o más enlaces éter en diferentes átomos de carbono>

El componente catalizador de titanio sólido (I) utilizado en la invención además puede comprender un éster y/o compuesto de ácido carboxílico aromático que tenga dos o más enlaces éter en diferentes átomos de carbono (en lo sucesivo, también denominado como "componente catalizador (c)"). Cuando el componente catalizador de titanio sólido (I) utilizado en la invención contenga el componente catalizador (c), la actividad y la estereoregularidad se pueden incrementar o la distribución de pesos moleculares se puede ampliar adicionalmente.

Como dicho componente catalizador (c), se pueden utilizar sin limitación ésteres o compuestos de poliéter de ácidos carboxílicos aromáticos muy conocidos, que preferentemente se utilizan en los catalizadores usados de forma convencional para la polimerización de olefinas, por ejemplo, los descritos en el Documento de Patente 2 descrito anteriormente, JP-A N° 2001-354714, o similares.

Los ejemplos específicos de este éster de ácido carboxílico aromático incluyen ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos polivalentes tales como éster del ácido ftálico, además de monoésteres de ácidos carboxílicos aromáticos tales como éster del ácido benzoico y éster del ácido toluico. Entre estos se prefieren los ésteres de ácido carboxílico aromático polivalente, y son más preferidos los ésteres del ácido ftálico. En cuanto a estos ésteres del ácido ftálico, se prefieren los alquilésteres del ácido ftálico tales como el ftalato de etilo, ftalato de n-butilo, ftalato de isobutilo, ftalato de hexilo y ftalato de heptilo, y es particularmente preferido el ftalato de isobutilo.

Además, ejemplos más específicos de los compuestos de poliéter incluyen los compuestos representados mediante la fórmula siguiente (3):



Además, en la fórmula anterior (3), m es un número entero que satisface la condición de $1 \leq m \leq 10$, y preferentemente un número entero que satisface la condición de $3 \leq m \leq 10$, y R^{11} a R^{36} son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o sustituyentes que tiene al menos un tipo de elemento seleccionado entre carbono, hidrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitrógeno, azufre, fósforo, boro y silicio.

Cuando m es 2 o superior, una pluralidad de R^{11} y R^{12} pueden ser iguales o diferentes entre sí. Cualquiera de R^{11} a R^{36} , y preferentemente, R^{11} y R^{12} pueden estar unidos entre sí para formar un anillo que no sea un anillo de benceno.

Los ejemplos específicos de algunos de estos compuestos 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,
 5 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;
 10 dialcoxialcanos tales como 2,3-diciclohexil-1,4-dietoxibutano,
 2,3-diciclohexil-1,4-dietoxibutano,
 2,3-diisopropil-1,4-dietoxibutano,
 2,4-difenil-1,5-dimetoxipentano,
 2,5-difenil-1,5-dimetoxihexano,
 15 2,4-diisopropil-1,5-dimetoxipentano,
 2,4-diisobutil-1,5-dimetoxipentano y
 2,4-diisoamil-1,5-dimetoxipentano;
 trialcoxialcanos tales como
 2-metil-2-metoximetil-1,3-dimetoxipropano,
 20 2-ciclohexil-2-etoximetil-1,3-dietoxipropano y
 2-ciclohexil-2-metoximetil-1,3-dimetoxipropano;
 dialcoxialcanos tales como
 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxi-4-ciclohexeno,
 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxi-4-ciclohexeno,
 25 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
 30 2-isobutil-2-etoximetil-1,3-dimetoxi-4-ciclohexeno;
 y similares.

Entre estos, se prefieren los 1,3-diéteres, y en particular se prefieren

- 35 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano,
 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano y
 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano.

- 40 Estos compuestos se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos.

- El compuesto de éster cíclico (a), el componente catalizador (b) y el componente catalizador (c) como se han descrito anteriormente también se puede considerar que pertenecen a los componentes denominados como donadores de electrones por el experto en la materia. Es sabido que los componentes donadores de electrones
 45 tienen el efecto de potenciar la estereoregularidad del polímero obtenido, el efecto de controlar la distribución de la composición del copolímero obtenido y el efecto como agregante para controlar la forma de la partícula y el tamaño de partícula de la partícula catalizadora, al tiempo que mantiene una alta actividad del catalizador.

- 50 Se cree que el compuesto de éster cíclico (a) también presenta el efecto de controlar la distribución de pesos moleculares debido a que él mismo es un donador de electrones.

- Para el catalizador de titanio sólido (I) utilizado en la invención, la relación halógeno/titanio (relación atómica) (es decir, número de moles de los átomos de halógeno/número de moles de los átomos de titanio) es preferentemente de 2 a 100, y más preferentemente de 4 a 90; la relación del compuesto de éster cíclico (a)/titanio (relación molar) (es decir, número de moles del compuesto de éster cíclico (a)/número de moles de átomos de titanio) es preferentemente de 0,01 a 100, y más preferentemente de 0,2 a 10; y
 55 en cuanto al componente catalizador (b) y el componente catalizador (c), la relación del componente catalizador (b)/el átomo de titanio (relación molar) es preferentemente de 0 a 100, y más preferentemente de 0 a 10, y la relación del componente catalizador (c)/el átomo de titanio (relación molar) es preferentemente de 0 a 100, y más preferentemente de 0 a 10.
 60

La relación de magnesio/titanio (relación atómica) (es decir, el número de moles de átomos de magnesio/número de moles de átomos de titanio) es preferentemente de 2 a 100, y más preferentemente de 4 a 50.

- 65 El contenido de los componentes que pueden estar contenidos además del compuesto de éster cíclico (a), por ejemplo, el componente catalizador (b) y el componente catalizador (c) es del 20 % en peso o inferior, y

preferentemente del 10 % en peso o inferior, relativo al 100 % en peso del compuesto de éster cíclico (a).

5 En cuanto a condiciones de producción más específicas del componente catalizador de titanio (I), preferentemente se pueden utilizar condiciones como las que se describen, por ejemplo, en el documento EP 585869 A1 (Publicación de la Solicitud de Patente europea N° 0585869), el Documento de Patente 2 descrito anteriormente o similares, excepto que se use el compuesto de éster cíclico (a).

[Catalizador para la polimerización de olefinas]

10 El catalizador para la polimerización de olefinas, que se utiliza en el proceso para la producción de un polímero olefínico de acuerdo con la invención, se caracteriza porque comprende el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de acuerdo con la invención y un componente catalizador de un compuesto organometálico (II) que contiene un elemento metálico seleccionado entre los Grupos I, II y XIII de la tabla periódica.

15 <Componente catalizador de un compuesto organometálico (II)>

Para el componente catalizador de un compuesto organometálico (II), se puede utilizar un compuesto que contiene un metal del grupo XIII, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio y un alquilato complejo de un metal del Grupo I y aluminio, un compuesto organometálico de un metal del Grupo II, o similares. Entre estos, se prefiere el compuesto de organoaluminio.

Los ejemplos preferibles específicos del componente catalizador de un compuesto organometálico (II) incluyen el compuesto organometálico descrito en documentos muy conocidos, por ejemplo, el documento EP 585869 A1 descrito anteriormente.

25 <Componente catalizador (III)>

El catalizador para la polimerización de olefinas utilizado en la invención puede comprender el componente catalizador (III) descrito anteriormente, si es necesario, junto con el componente catalizador de un compuesto organometálico (II). Los ejemplos preferibles del componente catalizador (III) incluyen compuestos de organosilicio. Los ejemplos de estos compuestos de organosilicio incluyen los compuestos representados mediante la siguiente fórmula general:

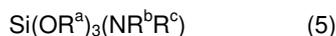


35 en la que R y R' son grupos hidrocarbonados, y n es un número entero que satisface la condición de $0 < n < 4$.

Como compuestos de organosilicio representados mediante la fórmula anterior, específicamente se utilizan diisopropildimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butilmetildietoxisilano, t-amilmetildietoxisilano, 40 dicitohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, t-butiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, ciclohexiltrietoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, 45 2-metilciclopentiltrimetoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, dicitohexildimetoxisilano, dicitohexildietoxisilano, triciclopentilmetoxisilano, dicitohexilmetilmetoxisilano, dicitohexilmetilmetoxisilano, 50 ciclopentildimetiletoxosilano, o similares.

Entre estos, preferentemente se utiliza viniltrietoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano o dicitohexildimetoxisilano.

55 Además, los ejemplos preferibles de los compuestos de organosilicio descritos anteriormente incluyen adicionalmente compuestos de silano representados mediante la siguiente fórmula (5) tal como se describe en el folleto de la Publicación Internacional WO 2004/016662.



60 En la fórmula (5), R^a es un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y los ejemplos de R^a incluyen un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o similares, y en particular preferentemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono. Sus ejemplos específicos 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, o similar, entre los cuales es particularmente preferible un grupo etilo.

En la fórmula (5), R^b es un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y los ejemplos de R^b incluyen un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno, y similares. Sus ejemplos específicos incluyen un 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, un grupo octilo, y similares, entre los cuales es particularmente preferible un grupo etilo.

En la fórmula (5), R^c es un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y los ejemplos de R^c incluyen un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno, y similares. Sus ejemplos específicos 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, un grupo octilo, y similares, entre los cuales es particularmente preferible un grupo etilo.

Los ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula (5) incluyen dimetilaminotrietoxisilano, dietilaminotrietoxisilano, dietilaminotrimetoxisilano, dietilaminotrietoxisilano, dietilaminotri-n-propoxisilano, di-n-propilaminotrietoxisilano, metil-n-propilaminotrietoxisilano, t-butilaminotrietoxisilano, etil-n-propilaminotrietoxisilano, etil-isopropilaminotrietoxisilano y metiletilaminotrietoxisilano.

Además, otros ejemplos de los compuestos de organosilicio descritos anteriormente incluyen el compuesto representado mediante la siguiente fórmula (6):



En la fórmula (6), RN es un grupo amino cíclico, y los ejemplos de grupos amino cíclicos incluyen un grupo perhidroquinolino, un grupo perhidroisoquinolino, un grupo 1,2,3,4-tetrahidroquinolino, un grupo 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolino, un grupo octametenimino, y similares. Los ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula (6) anterior incluyen (perhidroquinolino)trietoxisilano, (1,2,3,4-tetrahidroquinolino)trietoxisilano, (1,2,3,4-tetrahidroisoquinolino)trietoxisilano, octameteniminotrietoxisilano y similares.

Estos compuestos de organosilicio se pueden utilizar en combinación de dos o más tipos.

Además, otros ejemplos preferibles de los compuestos que son útiles como componente catalizador (III) incluyen compuestos de poliéter que están ilustrados como el éster y/o compuesto de ácido carboxílico aromático que tienen dos o más uniones éter en una pluralidad de átomos de carbono (el componente catalizador (c)).

Entre estos compuestos de poliéter, se prefieren

1,3-diéteres, y en particular se prefiere 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano y 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano.

Estos compuestos se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos.

Si se utilizan estos componentes catalizadores (III), la actividad de polimerización y la estereorregularidad del polímero olefínico obtenido se puede mejorar adicionalmente.

Además, el catalizador para la polimerización de olefinas utilizado en la invención puede comprender otros componentes útiles para la polimerización de olefinas, si es necesario, además de cada uno de los componentes descritos anteriormente. Los ejemplos de dichos otros componentes incluyen un soporte tal como sílice, un agente antiestático, un coagulante de partículas, un agente preservante de la estabilidad, y similares.

[Proceso para la producción del polímero olefínico]

El proceso para la producción de un polímero olefínico de acuerdo con la invención se caracteriza porque comprende la polimerización de una olefina que tiene 3 o más átomos de carbono en presencia del catalizador para la polimerización de olefinas, a una presión interna del recipiente de polimerización que es 0,25 veces o superior tan alta como la presión de vapor de la olefina a la temperatura de polimerización.

Además, de acuerdo con la invención, la razón por la cual la presión interna del recipiente de polimerización afecta a la distribución de pesos moleculares no está clara, pero se asume que puesto que, en caso de que la presión interna del recipiente de polimerización sea baja, es decir, que la concentración de olefina con respecto al catalizador sea baja, se incrementa la velocidad a la cual se producen las reacciones secundarias tales como la reacción de transferencia de la cadena, en comparación con la de la reacción de polimerización, y entonces se reduce relativamente el efecto de la reacción de polimerización para ampliar la distribución de pesos moleculares, que tiene esencialmente el componente catalizador de titanio sólido I-1.

Cuando la presión interna del recipiente de polimerización es inferior al intervalo descrito anteriormente, la distribución de pesos moleculares puede ser aproximadamente equivalente a los convencionales.

El límite inferior de la presión interna (presión absoluta) del recipiente de polimerización preferentemente es de 0,3 veces, y más preferentemente de 0,4 veces como máximo la presión de vapor de la olefina como se ha definido anteriormente. Es difícil que el límite superior preferible de la presión interna del recipiente de polimerización esté definido como la relación de la presión de vapor de saturación a la temperatura de polimerización de olefina. La razón para ello es que, cuando hay 1 vez o superior como máximo la presión de vapor, la olefina se licúa, es decir, la concentración de la olefina para el catalizador no varía a una presión interna del recipiente de polimerización que es 1 vez o superior como máximo la presión de vapor de saturación.

Además, por lo general se tiende a describir la presión interna del recipiente de polimerización utilizando una presión manométrica, pero normalmente la presión absoluta se puede considerar como el valor obtenido al añadir 0,1 MPa de presión normal a la presión manométrica.

El límite superior de la presión interna del recipiente de polimerización preferentemente es de 10 MPa (presión manométrica), más preferentemente de 8 MPa (presión manométrica), incluso más preferentemente de 6 MPa (presión manométrica), en particular preferentemente de 5 MPa (presión manométrica), y además preferentemente en particular de 4 MPa (presión manométrica).

Cuando la presión interna del recipiente de polimerización es alta, los costes de construcción para el proceso son elevados, y así puede darse el problema de que los costes para la producción de un polímero olefínico se incrementen.

En la invención, el término "polimerización" puede englobar la copolimerización, tal como la copolimerización aleatoria y la copolimerización en bloques, así como la homopolimerización.

Para el proceso para producir un polímero olefínico de la invención, también es posible llevar a cabo la polimerización en presencia de un catalizador de prepolimerización obtenido mediante la prepolimerización de una α -olefina en presencia del catalizador para la polimerización de olefinas como se ha descrito anteriormente. Esta prepolimerización se lleva a cabo mediante la prepolimerización de una α -olefina en una cantidad de 0,1 a 1000 g, preferentemente de 0,3 a 500 g, y en particular preferentemente de 1 a 200 g, relativo a 1 g de catalizador para la polimerización de olefinas.

La concentración de catalizador en el sistema de prepolimerización puede ser superior que la del sistema de polimerización.

En la prepolimerización, la concentración del componente catalizador de titanio sólido (I-1) preferentemente está en el intervalo de 0,001 a 200 mmol, más preferentemente entre 0,01 a 50 mmol, y en particular preferentemente de 0,1 a 20 mmol en términos de átomos de titanio, relativo a 1 l del medio líquido.

En la prepolimerización, la cantidad del componente catalizador del compuesto organometálico (II) puede ser tal que se produzcan de 0,1 a 1000 g, preferentemente de 0,3 a 500 g del polímero, relativo a 1 g del componente catalizador de titanio sólido (I), y la cantidad preferentemente es de 0,1 a 300 mol aproximadamente, más preferentemente de 0,5 a 100 mol aproximadamente, y en particular preferentemente de 1 a 50 mol, relativo a 1 mol del átomo de titanio en el componente catalizador de titanio sólido (I-1).

En la prepolimerización, se puede utilizar el componente catalizador (III), si es necesario, y estos componentes se utilizan en una cantidad de 0,1 a 50 mol, preferentemente de 0,5 a 30 mol, y en particular preferentemente de 1 a 10 mol, relativo a 1 mol del átomo de titanio en el componente catalizador de titanio sólido (I-1).

La prepolimerización se puede llevar a cabo en condiciones suaves al añadir una olefina y los componentes catalizadores descritos anteriormente a un medio hidrocarbonado inerte.

5 En este caso, los ejemplos del medio hidrocarbonado inerte a utilizar incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como cicloheptano, metilcicloheptano, 4-cicloheptano, y metil-4-cicloheptano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno y clorobenceno; y una de sus mezclas.

10 Entre estos medios hidrocarbonados inertes, preferentemente se utilizan en particular hidrocarburos alifáticos. Como tal, cuando se utiliza el medio hidrocarbonado inerte, es preferible que la prepolimerización se lleve a cabo de forma discontinua.

15 Por otro lado, la prepolimerización se puede llevar a cabo mediante la utilización de la propia olefina como disolvente, y sustancialmente sin disolvente. En este caso, es preferible que la prepolimerización se lleve a cabo de forma continua.

20 Las olefinas utilizadas en la prepolimerización pueden ser iguales o diferentes a las utilizadas en la polimerización como se describe a continuación, y específicamente, preferentemente es propileno.

La temperatura para la prepolimerización preferentemente está en el intervalo de -20 a +100 °C aproximadamente, más preferentemente de -20 a +80 °C, e incluso más preferentemente de 0 a +40 °C.

25 A continuación, se describirá la polimerización después de la prepolimerización o sin la prepolimerización anteriormente mencionada.

30 Los ejemplos específicos de las olefinas que se pueden utilizar (esto es, polimerizar) para la polimerización incluyen α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, olefinas lineales tales como propileno, 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, y se prefieren el propileno, 1-buteno, 1-penteno y 4-metil-1-penteno. Además, son particularmente preferidos el propileno, 1-buteno y 4-metil-1-penteno, desde el punto de vista de que el polímero que tiene una distribución de pesos moleculares más amplia ofrece fácilmente sus ventajas para la resina con una alta rigidez.

35 Junto con estas olefinas se puede utilizar etileno; compuestos de vinilo aromáticos tales como estireno y alilbenceno; o compuestos de vinilo alicíclicos tales como vinilciclohexano y vinilcicloheptano. Además, como materiales de polimerización junto con la olefina se puede utilizar el compuesto que tiene un enlace poliinsaturado tales como, por ejemplo, dienos conjugados o dienos no conjugados, por ejemplo, dienos tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, tetraciclododeceno, isopreno y butadieno. Estos compuestos se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos. (En lo sucesivo, las olefinas a utilizar junto con las " α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono" también se pueden denominar como "otras olefinas"). Entre dichas otras olefinas, se prefieren el etileno y los compuestos de vinilo aromáticos. Además, junto con ellas se puede utilizar una pequeña cantidad de otras olefinas tales como el etileno, por ejemplo, del 10 % en peso o inferior, y preferentemente del 5 % en peso, relativo al 100 % en peso de la cantidad total de olefinas.

40 De acuerdo con la invención, la prepolimerización y la polimerización se pueden llevar a cabo en cualquiera de las polimerizaciones en fase líquida tales como polimerización en masa, polimerización en solución y polimerización en suspensión, y polimerización en fase de vapor.

50 Cuando para la polimerización se emplea la polimerización en suspensión, como disolvente de reacción se pueden utilizar hidrocarburos inertes utilizados en la prepolimerización como se ha descrito anteriormente, o una olefina que sea líquida a temperatura de reacción.

55 En la polimerización en el proceso para la producción de un polímero olefínico de la invención, se utiliza el componente catalizador de titanio sólido (I-1) descrito anteriormente en una cantidad por lo general de 0,0001 a 0,5 mmol aproximadamente, y preferentemente de 0,005 a 0,1 mmol aproximadamente, en términos de átomos de titanio, relativo a 1 l del volumen de polimerización. Además, el componente catalizador de compuesto organometálico (II) descrito anteriormente se utiliza en una cantidad por lo general de 1 a 2000 mol aproximadamente, y preferentemente de 5 a 500 mol aproximadamente, en términos de átomos de titanio en el componente catalizador de prepolimerización en el sistema de polimerización. Si se utiliza el componente catalizador (III) descrito anteriormente, se emplea en una cantidad de 0,001 a 50 mol, preferentemente de 0,01 a 30 mol, y en particular preferentemente de 0,05 a 20 mol en el componente catalizador del compuesto organometálico (II).

65 Si la polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, el peso molecular del polímero obtenido se puede controlar para obtener un polímero con un elevado índice de flujo en estado fundido.

En la polimerización de acuerdo con la invención, la temperatura de polimerización de olefinas por lo general está en el intervalo de 20 a 200 °C aproximadamente, preferentemente de 30 a 100 °C aproximadamente, y más preferentemente de 50 a 90 °C aproximadamente. En el proceso para la producción del polímero olefínico de la invención, la polimerización se puede llevar a cabo mediante cualquier proceso discontinuo, semi-continuo y continuo. Además, la polimerización se puede llevar a cabo en dos o más fases en condiciones de reacción diferentes. Cuando se lleva a cabo una polimerización multietapa, es posible ampliar adicionalmente la distribución de pesos moleculares del polímero olefínico.

Así, el polímero olefínico obtenido puede ser uno cualquiera de un homopolímero, un copolímero aleatorio, un copolímero en bloque, y similares.

Si la polimerización de una olefina, en particular la polimerización de propileno se lleva a cabo utilizando el catalizador para la polimerización de olefinas, se obtiene un polímero de propileno con una alta estereoregularidad que tiene un contenido de componentes insolubles en decano del 70 % o superior, preferentemente del 85 % o superior, y en particular preferentemente del 90 % o superior.

Además, de acuerdo con el proceso para la producción de un polímero olefínico de la invención, incluso cuando la polimerización se lleva a cabo en un número pequeño de etapas, por ejemplo, una etapa, en lugar de en múltiples etapas, se puede obtener una poliolefina que tiene una distribución de pesos moleculares amplia. El proceso para la producción de un polímero olefínico de la invención se caracteriza porque con frecuencia se puede obtener un polímero olefínico, que tiene componentes de elevado peso molecular, en comparación con los polímeros olefínicos convencionales que tienen el mismo índice de flujo en estado fundido (MFR) que el presente polímero olefínico. Estas características se pueden confirmar mediante las mediciones en cromatografía de exclusión molecular (GPC) descritas a continuación, y se puede obtener un polímero que tenga tanto un valor de Mw/Mn elevado como un valor de Mz/Mw elevado.

El polipropileno convencional obtenido al utilizar un componente catalizador de titanio sólido que comprende magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones por lo general tienen un valor de Mw/Mn de 5 o inferior y un valor de Mz/Mw inferior a 4, que son indicadores de una distribución de pesos moleculares determinada mediante mediciones en GPC, por ejemplo, en la región de un MFR de 1 a 10 g/10 min. No obstante, de acuerdo con el proceso para la producción de un polímero olefínico de la invención, bajo las mismas condiciones que se han descrito anteriormente se puede obtener un polímero olefínico que tenga un valor de Mw/Mn de 6 a 30, y preferentemente de 7 a 20. Además, se puede obtener un polímero olefínico que tenga un valor de Mz/Mw preferentemente de 4 a 10, y más preferentemente de 4,5 a 8. En particular, de acuerdo con el proceso para la producción de un polímero olefínico de la invención, con frecuencia se puede obtener un polímero que tenga un valor de Mz/Mw elevado.

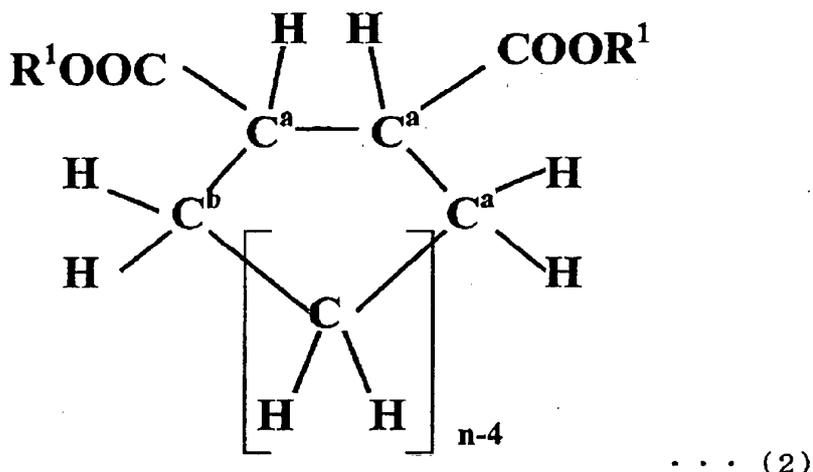
El experto en la materia sabe que el polipropileno que tiene un valor de Mw/Mn alto (en lo sucesivo, también denominado como "PP") es excelente en cuanto a moldeabilidad y rigidez. Por otra parte, un valor de Mz/Mw alto indica un elevado contenido de componentes de alto peso molecular, y así se espera que el propileno obtenido tenga una tensión en estado fundido elevada y una moldeabilidad excelente.

Cuando se utiliza el proceso para la producción de un polímero olefínico de la invención, se puede obtener un polímero que tenga una distribución de pesos moleculares amplia incluso sin la utilización de una polimerización multietapa, y así es posible preparar el aparato para la producción más simple de un polímero. Además, cuando se aplica a la polimerización multietapa convencional, se espera que se pueda obtener un polímero con una tensión en estado fundido y una moldeabilidad mucho mejores.

En cuanto a otros métodos para la obtención de un polímero que tenga una distribución de pesos moleculares amplia, se pueden emplear métodos de disolución y mezcla, o disolución y amasado de los polímeros que tienen diferentes pesos moleculares, pero los polímeros obtenidos mediante estos métodos pueden tener una mejora insuficiente respecto a la tensión en estado fundido o la moldeabilidad, al tiempo que implica operaciones relativamente complicadas. Se presume que la razón para ello es que los polímeros que tienen diferentes pesos moleculares básicamente son difíciles de mezclar entre sí. Por otra parte, puesto que salvo los polímeros obtenidos por medio del proceso para la producción de un polímero olefínico de la invención se han incorporado a los polímeros que tienen pesos moleculares con diferencias muy amplias a nivel catalítico, esto es a nivel nanométrico, se espera que tengan una alta tensión en estado fundido y una moldeabilidad excelente.

[Componente catalizador de titanio sólido (I-1)]

El componente catalizador de titanio sólido (I-1) de acuerdo con la invención se caracteriza porque comprende titanio, magnesio, halógeno, y un compuesto de éster cíclico (I-1) especificado mediante la fórmula (2) siguiente:



5 En la fórmula (2), n es un número entero de 5 a 10, preferentemente un número entero de 5 a 7, y en particular preferentemente 6. Además, C^a representa un átomo de carbono.

10 Es preferible que los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico sean todos enlaces sencillos, pero cualquiera de los enlaces sencillos, excluyendo los enlaces C^a-C^a y un enlace C^a-C^b , se pueden sustituir por dobles enlaces.

15 Cada uno de R^1 son independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono, incluso más preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono, y en particular preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado incluyen 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, un grupo eicosilo, y similares, y entre ellos, se prefieren un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo y un grupo octilo, y los más preferidos son un grupo *n*-butilo y un grupo isobutilo.

20 Es decir, el componente catalizador de titanio sólido (I-1) también entra dentro del intervalo del componente catalizador de titanio sólido (I) descrito anteriormente.

25 Cuando una olefina que tiene 3 o más átomos de carbono se polimeriza utilizando el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de acuerdo con la invención, se obtiene un polímero que tiene una distribución de pesos moleculares amplia. En particular, se caracteriza porque se obtiene fácilmente un polímero que tiene una distribución de pesos moleculares amplia incluso a una baja presión interna del recipiente de polimerización.

30 El componente catalizador de titanio sólido (I-1) se obtiene poniendo en contacto entre sí un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio y el compuesto de éster cíclico (a-1). El compuesto de magnesio y el compuesto de titanio a utilizar son idénticos al compuesto de magnesio y el compuesto de titanio utilizados en la producción del componente catalizador de titanio sólido (I) mencionado anteriormente.

35 Los ejemplos del compuesto de éster cíclico (a-1) incluyen
 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,
 40 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,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 45 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,

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

Entre estos, se prefieren los compuestos en los que las estructuras cíclicas son todas de enlaces sencillos.

- 35 Para la estructura de éster como se ha descrito anteriormente, la pureza de los isómeros trans (relación de los isómeros trans en los isómeros trans y los isómeros cis) es preferentemente del 51 al 79 %. La pureza de los isómeros trans es más preferentemente del 55 al 79 %, incluso más preferentemente del 60 al 79 %, y en particular preferentemente de 65 a 79 %. Especialmente, la pureza de los isómeros trans del diéster del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico en el que $n = 6$ en la fórmula descrita anteriormente (2) cae dentro del intervalo anterior.

- 40 En el caso de $n = 6$, cuando la pureza de los isómeros trans es inferior al 51 %, el efecto de ampliar la distribución de pesos moleculares puede ser insuficiente, y la actividad o estereoespecificidad pueden ser insuficientes. En el caso de $n = 6$, cuando la pureza de los isómeros trans es superior al 79 %, el efecto de ampliar la distribución de pesos moleculares puede ser insuficiente. Es decir, cuando la pureza de los isómeros trans está dentro del intervalo descrito anteriormente, el efecto de ampliar la distribución de pesos moleculares del polímero obtenido se puede
 45 compatibilizar enormemente con la actividad del catalizador y la alta estereorregularidad del polímero obtenido.

- Los ejemplos específicos del compuesto de éster cíclico (a-1), en particular incluyen preferentemente
 50 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 que satisfacen el intervalo de pureza de los isómeros trans descrito
 55 anteriormente. La razón para ello es que estos compuestos tienen elevados rendimientos catalíticos, y se pueden preparar utilizando una reacción de Diels-Alder a un coste relativamente bajo.

- Además, en el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención pueden estar contenidos otros
 60 componentes, siempre y cuando no perjudiquen al propósito de la invención. Los componentes son los mismos
 65 compuestos que se han descrito para el componente catalizador de titanio sólido (I).

- El componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención se puede utilizar para la polimerización de olefinas, y
 una polimerización de olefinas preferentemente se lleva a cabo utilizando este componente catalizador de titanio
 sólido (I-1) en combinación con el componente catalizador del compuesto organometálico (II) descrito anteriormente,
 y si es necesario, el componente catalizador (III) descrito anteriormente. Cada una de las cantidades preferibles a
 utilizar de estos componentes, condiciones de polimerización, y similares, son idénticas a las que se han descrito
 para el componente catalizador de titanio sólido (I) descrito anteriormente.

La olefina utilizada para la prepolimerización o polimerización también es idéntica a la que se ha descrito en el caso de utilizar el componente catalizador de titanio sólido (I) descrito anteriormente.

5 Si la polimerización de una olefina, en particular la polimerización de propileno se lleva a cabo utilizando el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención, se obtiene un polímero de propileno con una alta estereorregularidad que tiene un contenido de componentes insolubles en decano del 70 % o superior, preferentemente del 85 % superior, y más preferentemente del 90 % o superior.

10 Además, al utilizar el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención, incluso cuando la polimerización se lleva a cabo en un pequeño número de etapas, por ejemplo, una etapa, en lugar de en múltiples etapas, se puede obtener una poliolefina que tiene una distribución de pesos moleculares amplia. La utilización del componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención ofrece en particular las características de que, con frecuencia, se puede obtener un polímero olefínico que tiene componentes de alto peso molecular, en comparación con los polímeros olefínicos convencionales que tienen el mismo índice de flujo en estado fundido (MFR) que el presente polímero olefínico. Estas características se pueden confirmar mediante mediciones por cromatografía de exclusión molecular (GPC) descritas a continuación, y se puede obtener un polímero que tiene tanto un valor elevado de Mw/Mn como un valor elevado de Mz/Mw.

20 El polipropileno convencional obtenido mediante la utilización del componente catalizador de titanio sólido que comprende magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones por lo general tiene un valor de Mw/Mn de 5 o inferior y un valor de Mz/Mw inferior a 4, que son indicadores de la distribución de pesos moleculares tal y como se determina por mediciones de GPC, por ejemplo, en la región con un MFR de 1 a 10 g/10 min. No obstante, cuando se utiliza el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención, se puede obtener un polímero olefínico que tiene un valor de Mw/Mn de 6 a 30, y preferentemente de 7 a 20 en las mismas condiciones de polimerización anteriores. Además, se puede obtener un polímero olefínico que tiene un valor de Mz/Mw preferentemente de 4 a 25 10, y más preferentemente de 4,5 a 8. En particular, cuando se utiliza el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención con frecuencia se obtiene un polímero olefínico que tiene un valor elevado de Mz/Mw.

30 Es sabido por el experto en la materia que un PP que tiene un elevado valor de Mw/Mn es excelente en cuanto a la moldeabilidad y la rigidez. Por otra parte, un valor elevado de Mz/Mw indica un alto contenido de componentes de elevado peso molecular, y así se espera que haya una alta probabilidad de que el propileno obtenido tenga una alta tensión en estado fundido y una moldeabilidad excelente.

35 Cuando se utiliza el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención, se puede obtener un polímero que tiene una distribución de pesos moleculares amplia incluso sin la utilización de una polimerización en múltiples etapas, y así es posible preparar el aparato para la producción más simple de un polímero. Además, cuando se aplica la polimerización convencional en múltiples etapas, se espera que se pueda obtener un polímero con una tensión en estado fundido y una moldeabilidad excelentes.

40 En cuanto a otros métodos para la obtención de un polímero que tiene una distribución de pesos moleculares amplia, se pueden emplear los métodos de disolución y mezcla, o disolución y amasado de los polímeros que tienen diferentes pesos moleculares, pero los polímeros obtenidos mediante estos métodos pueden tener una mejora insuficiente en la tensión en estado fundido o la moldeabilidad, al tiempo que implica operaciones relativamente complicadas. Se presume que la razón para esto es que los polímeros que tienen diferentes pesos moleculares son, 45 básicamente, difíciles de mezclar entre sí. Por otra parte, puesto que los polímeros obtenidos al utilizar el componente catalizador de titanio sólido (I-1) de la invención son mezclas de los polímeros que tienen pesos moleculares diferentes y extremadamente amplios a un nivel catalítico, es decir, a nivel nanométrico, se espera que tengan una alta tensión en estado fundido y una moldeabilidad excelente.

50 Ejemplos

A continuación, se describirá la presente invención con referencia a los Ejemplos, pero no se debe interpretar que la invención está limitada a estos Ejemplos.

55 En los siguientes Ejemplos, el peso específico aparente, el índice de flujo en estado fundido, el contenido de los componentes solubles en decano (insolubles), la distribución de pesos moleculares, o similares de polímeros tales como el propileno, etc. se midieron mediante métodos como los que se describen a continuación.

60 (1) Peso específico aparente:

El peso específico aparente se midió de acuerdo con la norma JIS K-6721.

(2) Índice de flujo en estado fundido (MFR):

65 El índice de flujo en estado fundido (MFR) se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238E a una temperatura de medición de 230 °C en el caso de un polímero de propileno, y de 260 °C en el caso de un polímero de 4-metil-1-

penteno.

(3) Contenido de los componentes solubles en decano (insolubles):

5 En el contenedor de vidrio para la medición se introdujeron 3 g aproximadamente (la medición se realizó del orden de 10^{-4} g, y el peso se expresó por b (g) en la siguiente ecuación) de un polímero de propileno, 500 ml de decano, y una pequeña cantidad de un estabilizador resistente al calor soluble en decano, y la mezcla se agitó con un agitador mientras se elevaba la temperatura a 150 °C durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno para disolver el polímero de propileno, se mantuvo a 150 °C durante 2 horas, y a continuación se enfrió lentamente a 23 °C durante 8 horas. La
10 solución que contiene los precipitados obtenidos del polímero de propileno se filtró a presión reducida con un filtro de vidrio de una especificación 25G-4 fabricado por Iwata Glass Co., Ltd. Se tomaron 100 ml del filtrado y se secaron a presión reducida para obtener una porción de los componentes solubles en decano, se midió su peso en el orden de 10^{-4} g (este peso se representa por a (g) en la siguiente ecuación). Después de esta operación, la cantidad de los componentes solubles en decano se determinó mediante la siguiente ecuación:

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

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

20 (4) Distribución de pesos moleculares:

El valor de Mw/Mn y el valor de Mz/Mw se calcularon mediante el análisis, utilizando un método muy conocido, de un cromatograma obtenido por medición en las siguientes condiciones. El tiempo de medición para una muestra fue de 60 minutos.

25 Cromatógrafo de líquidos: ALC/GPC 150-C plus type fabricado por Waters Co., Ltd. (detector de refractómetro diferencial de tipo integrado)

Columna: GMH6-HT × 2 y GMH6-HTL × 2 fabricadas por Tosoh Corporation conectadas en serie

Medio de la fase móvil: o-diclorobenceno

30 Caudal: 1,0 ml/min

Temperatura de medición: 140 °C

Proceso para obtener la curva de calibración: Uso de una muestra patrón de poliestireno

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

Cantidad de la solución de muestra: 500 µl

35 (5) Tensión en estado fundido:

Utilizando un aparato para medir la tensión en estado fundido provisto con un equipo para medir la tensión en estado fundido en un aparato de tipo Capirograph "1B" fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., la hebra de la resina de la muestra, fundida durante 6 minutos en el cilindro a 230 °C (en atmósfera de nitrógeno) en el aparato, se extruyó a través de una boquilla que tiene una longitud de 8 mm y un diámetro de 2,095 mm con un pistón. La velocidad de extrusión del pistón fue de 15 mm/min. Esta hebra se sacó en forma de filamento, y se enrolló utilizando un rodillo a una velocidad predeterminada a través de una polea provista de la célula de carga. En este momento, la fuerza de tensión como se extrae con la célula de carga se denomina tensión en estado fundido.

45 (6) Pureza de los isómeros trans

Además, como compuesto correspondiente al compuesto de éster cíclico (a) descrito anteriormente (compuesto de éster cíclico (a-1)), se utilizó un producto sintetizado por AZUMA-Japan, Inc. a menos que se mencione específicamente lo contrario. Las purzas del isómero trans o del isómero cis son ambas del 95 % o superior, a menos que se mencione específicamente lo contrario.

La pureza del isómero trans se determinó por medición utilizando un método convencional de espectro de resonancia magnética nuclear (RMN). Las condiciones específicas para las condiciones de medición son las siguientes.

En el caso del compuesto que tiene una pureza superior al 5 % e inferior al 95 %, la pureza de los isómeros se controló mezclando cada una de las relaciones predeterminadas de los compuestos isoméricos trans (compuesto que tiene una pureza del isómero trans del 95 % o superior) y los compuestos isoméricos cis (compuesto que tiene una pureza de los isómeros cis del 95 % o superior).

La pureza de los isómeros trans se calculó realizando mediciones de RMN ^1H en las siguientes condiciones, y utilizando la superficie (A^t) de los isómeros trans de hidrógeno metino que se une al átomo de carbono (C^a en las fórmulas (1) y (2)) al que está unido COOR^1 , y la superficie (A^s) de las señales de los isómeros cis, por medio de la siguiente ecuación:

Aparato: JEOL tipo GSX-400
 Disolvente: cloroformo pesado
 Patrón: Tetrametilsilano
 Temperatura: 25 °C

- 5 Tiempos de acumulación: 40
 Tiempo de repetición: 6 segundos
 Relación de isómeros trans: $100 \times A^t / (A^t + A^s)$

10 Las señales de los isómeros cis se detectan en el campo inferior al de las señales de los isómeros trans. La diferencia varía dependiendo de su estructura, pero es de 0,2 a 0,4 ppm aproximadamente. La posición específica varía dependiendo de su estructura, pero los isómeros cis se detectan en la posición de 2,7 a 3,2 ppm, y los isómeros trans se detectan en la posición de 2,5 a 3,0 ppm.

15 (7) Punto de fusión, temperatura de cristalización:

El punto de fusión y la temperatura de cristalización se midieron por un método convencional utilizando un dispositivo DSC. Específicamente, la medición es como sigue:

20 El polímero se fundió a 200 °C durante 5 minutos y se comprimió a una presión de 3 a 5 MPa para obtener una lámina prensada. Aproximadamente 5 mg de esta lámina prensada se sometieron a medición por DSC en las siguientes condiciones.

Dispositivo DSC: dispositivo de Perkin Elmer de tipo DSC-7
 Condiciones para elevar o reducir la temperatura:

- 25 Primera etapa - Incrementar la temperatura desde temperatura ambiente a 200 °C a una velocidad de incremento de temperatura de 320 °C/min, y mantener a 200 °C durante 10 minutos;
 Segunda etapa - Reducir la temperatura desde 200 °C a 30 °C a una velocidad de reducción de la temperatura de 10 °C/min, y mantener a 30 °C durante 5 minutos; y
 Tercera etapa - Incrementar la temperatura desde 30 °C a 200 °C a una velocidad de incremento de la temperatura de 10 °C/min

(La temperatura de cristalización se observa en un momento durante la reducción de la temperatura en la segunda etapa, y el punto de fusión se observa en un momento durante el incremento de la temperatura en la tercera etapa).

35 Ejemplo de Referencia 1

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

40 Un dispositivo de agitación de alta velocidad que tiene un volumen interno de 2 litros (fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) se purgó a fondo con nitrógeno, y se cargaron en su interior 700 ml de decano purificado, 10 g de cloruro de magnesio disponible en el mercado, 24,2 g de etanol y 3 g de Leodol (nombre comercial) SP-S20 (diestearato de sorbitán, fabricado por Kao Corporation). Mientras se agita esta suspensión, la temperatura del sistema se elevó y la suspensión se agitó a 120 °C y 800 rpm durante 30 minutos. A continuación, esta suspensión se transfirió a un matraz de vidrio de 2 litros (equipado con un agitador) que se cargó previamente con 1 litro de decano purificado enfriado a -10 °C mediante el uso de un tubo de Teflón (marca registrada) que tiene un diámetro interior de 5 mm con agitación a alta velocidad a fin de no generar los precipitados. El sólido obtenido de esta solución se filtró y se lavó suficientemente con n-heptano purificado para obtener un aducto sólido en el que 2,8 moles de etanol se coordinan a 1 mol de cloruro de magnesio.

50 46,2 mmol del aducto sólido, en términos de átomos de magnesio, que se suspendieron en 30 ml de decano, se introdujeron completamente en 200 ml de tetracloruro de titanio que se mantuvo a -20 °C con agitación. La temperatura de la solución mezclada se elevó a 80 °C durante 5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 80 °C, se le añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %) en una proporción de 0,15 moles, referido a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido, y a continuación su temperatura se elevó a 120 °C durante 40 minutos. La temperatura se mantuvo a 120 °C con agitación durante 90 minutos para efectuar la reacción.

60 Después de completar la reacción durante 90 minutos, se recuperó una porción sólida por filtración en caliente. Esta porción sólida se volvió a suspender en 200 ml de tetracloruro de titanio, y su temperatura se elevó a 130 °C, y a continuación se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 45 minutos para efectuar la reacción. Después de completar la reacción durante 45 minutos, se volvió a recuperar una porción sólida por filtración en caliente. La porción sólida recuperada se lavó suficientemente con decano y heptano a 100 °C hasta que en la solución de lavado ya no se detectó ningún compuesto de titanio libre.

65 Por lo tanto, el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$) que se preparó en el procedimiento anterior se almacenó en forma de suspensión en decano. Se recogió una parte alícuota de la suspensión y se secó para examinar la composición del catalizador.

La composición del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$) obtenida de este modo era tal que el titanio era el 2,4 % de la masa, el magnesio era el 20 % de la masa, el cloro era el 65 % de la masa, y un residuo de etanol era el 0,3 % de la masa.

5 (Polimerización)

A un recipiente de polimerización con un volumen interno de 2 litros, se añadieron a temperatura ambiente 500 g de propileno y 1 NL de hidrógeno, y a continuación 0,5 mmol de trietilaluminio, 0,1 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano y 0,004 mmol, en términos de átomos de titanio, del componente catalizador sólido preparado en ($\alpha 1$) anterior, y la temperatura interna del recipiente de polimerización se elevó rápidamente a 70 °C. En este momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 3,1 MPa (presión manométrica) (presión absoluta: 3,2 MPa). Después de la polimerización a 70 °C durante 1 hora, se le añadió una pequeña cantidad de metanol para detener la reacción, y el propileno se purgó. Las partículas de polímero obtenidas se secaron a presión reducida durante toda la noche a 80 °C.

15 La actividad del catalizador, y el MFR, el contenido de los componentes insolubles en decano, el peso específico aparente, y la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n , M_z/M_w) del polímero obtenido se muestran en la Tabla 1.

20 Además, la presión de vapor de saturación de propileno a 70 °C es de 3,0 MPa.

Ejemplo de Referencia 2

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

25 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 2$) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó un isómero trans de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

30 (Polimerización)

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

35 Ejemplo de Referencia 3

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

40 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 3$) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo (isómero trans: 29 %) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

(Polimerización)

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

Ejemplo de Referencia 4

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

Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 4$) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó un isómero trans de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

55 (Polimerización)

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

60 Ejemplo de Referencia 5

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

65 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 5$) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 50 %) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de

dietilo (isómero trans: 33 %).

(Polimerización)

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

Ejemplo de Referencia 6

- 10 (Producción del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 6$))

Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 6$) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó un isómero trans de 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

- 15 (Polimerización)

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

- 20 Ejemplo de Referencia 7

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

- 25 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 7$) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó un isómero trans de 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo en una proporción de 0,125 mol con respecto a 1 mol de magnesio, en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %) (0,15 mol con respecto a 1 mol de magnesio).

- 30 (Polimerización)

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

- 35 Ejemplo de Referencia 8

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

- 40 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 8$) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó un isómero trans de 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

(Polimerización)

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

Ejemplo de Referencia 9

- 50 (Producción del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 9$))

Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 9$) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó un isómero cis de 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

- 55 (Polimerización)

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

- 60 Ejemplo de Referencia 10

(Producción del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 10$))

- 65 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 10$) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo (isómero trans: 50 %) en lugar de ciclohexano-1,2-

dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

(Polimerización)

- 5 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 10$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo de Referencia 11

- 10 (Producción del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 11$))

Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 11$) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

- 15 (Polimerización)

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 11$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

- 20 Ejemplo de Referencia 12

(Producción del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 12$))

- 25 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 12$) de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

- 30 (Polimerización)

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 12$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

- 35 Ejemplo de Referencia 13

(Producción del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 13$))

En primer lugar, para obtener un aducto sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, se coordinaron 2,8 moles de etanol a 1 mol de cloruro de magnesio.

- 40 46,2 mmol del aducto sólido, en términos de átomos de magnesio, que se suspendieron en 30 ml de decano, se introdujeron completamente en 200 ml de tetracloruro de titanio que se mantuvo a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ con agitación. La temperatura de la solución mezclada se elevó a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 horas. Cuando la temperatura alcanzó $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, se le añadió 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano en una proporción de 0,15 moles, referido a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido, y a continuación su temperatura se elevó a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 40 minutos. Cuando la temperatura alcanzó $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, se le añadió 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans) en una proporción de 0,15 moles, referido a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido, y a continuación su temperatura se mantuvo a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 90 minutos con agitación.

- 50 Después de completar la reacción durante 90 minutos, se recuperó una porción sólida por filtración en caliente. Esta porción sólida se volvió a suspender en 200 ml de tetracloruro de titanio, y su temperatura se elevó a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, y a continuación se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 45 minutos para efectuar la reacción. Después de completar la reacción durante 45 minutos, se volvió a recuperar una porción sólida por filtración en caliente. La porción sólida recuperada se lavó suficientemente con decano y heptano a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta que en la solución de lavado ya no se detectó ningún compuesto de titanio libre.

- 60 Por lo tanto, el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 13$) que se preparó en el procedimiento anterior se almacenó en forma de suspensión de decano. Se recogió una parte alícuota de la suspensión y se secó para examinar la composición del catalizador.

La composición del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 13$) obtenida de este modo era tal que el titanio era el 2,0 % de la masa, el magnesio era el 19 % de la masa, el cloro era el 60 % de la masa, y un residuo de etanol era el 0,2 % de la masa.

- 65

(Polimerización)

- 5 A un recipiente de polimerización con un volumen interno de 2 litros, se añadieron a temperatura ambiente 500 g de propileno y 1 NL de hidrógeno, y a continuación 0,5 mmol de trietilaluminio, 0,1 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano y 0,004 mmol, en términos de átomos de titanio, del componente catalizador sólido ($\alpha 13$), y la temperatura interna del recipiente de polimerización se elevó rápidamente a 70 °C. Después de la polimerización a 70 °C durante 1 hora, se le añadió una pequeña cantidad de metanol para detener la reacción, y el propileno se purgó. Las partículas de polímero obtenidas se secaron a presión reducida durante toda la noche a 80 °C.
- 10 La actividad del catalizador, y el MFR, el contenido de los componentes insolubles en decano, el peso específico aparente, y la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n , M_z/M_w) del polímero obtenido se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo de Referencia 14

- 15 (Producción del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 14$))

20 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 14$) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó ftalato de diisobutilo (reactivo de calidad especial, fabricado por Wako Pure Chemicals, Co., Ltd.) en una proporción de 0,10 moles, referido a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido, en lugar de 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, y se utilizó ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans) en una proporción de 0,05 moles, referido a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido, en lugar de 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans).

(Polimerización)

- 25 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 14$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 15

- 30 (Producción del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 15$))

35 En primer lugar, para obtener un aducto sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, se coordinaron 2,8 moles de etanol a 1 mol de cloruro de magnesio.

40 46,2 mmol del aducto sólido, en términos de átomos de magnesio, que se suspendieron en 30 ml de decano, se introdujeron completamente en 200 ml de tetracloruro de titanio que se mantuvo a -20 °C con agitación. La temperatura de la solución mezclada se elevó a 80 °C durante 5 horas. Cuando la temperatura alcanzó 80 °C, se le añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (relación de isómero trans: 78 %) en una proporción de 0,15 moles, referido a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido, y a continuación su temperatura se elevó a 90 °C durante 10 minutos. Cuando la temperatura alcanzó 90 °C, se le añadió 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano en una proporción de 0,05 moles, referido a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido, y a continuación su temperatura se mantuvo a 90 °C durante 90 minutos con agitación.

45 Después de completar la reacción durante 90 minutos, se recuperó una porción sólida por filtración en caliente. Esta porción sólida se volvió a suspender en 200 ml de tetracloruro de titanio, y su temperatura se elevó a 90 °C, y a continuación se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 45 minutos para efectuar la reacción. Después de completar la reacción durante 45 minutos, se volvió a recuperar una porción sólida por filtración en caliente. La porción sólida recuperada se lavó suficientemente con decano y heptano a 100 °C hasta que en la solución de lavado ya no se detectó ningún compuesto de titanio libre.

50 Por lo tanto, el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 15$) que se preparó en el procedimiento anterior se almacenó en forma de suspensión de decano. Se recogió una parte alícuota de la suspensión y se secó para examinar la composición del catalizador.

55 La composición del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 15$) obtenida de este modo era tal que el titanio era el 3,2 % de la masa, el magnesio era el 17 % de la masa, el cloro era el 60 % de la masa, un residuo de etanol era el 0,7 % de la masa, el ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo era el 14,6 % de la masa, y el 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano era el 3,5 % de la masa.

60 (Polimerización)

65 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 15$). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

(Síntesis del componente catalizador de titanio sólido (β 1))

- 5 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 1) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó ftalato de diisobutilo (reactivo de calidad especial, fabricado por Wako Pure Chemicals, Co., Ltd.) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

(Polimerización)

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

Ejemplo Comparativo 2

- 15 (Síntesis de 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo)

El 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo se sintetizó de la misma manera que se describe en el Documento de Patente 5.

- 20 (Síntesis del componente catalizador de titanio sólido (β 2))

Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 1) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

- 25 (Polimerización)

- La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 2) y 1,6 NL de hidrógeno. En ese momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 3,2 MPa (presión absoluta: 3,3 MPa). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

- 30 Ejemplo Comparativo 3

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

- 35 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 3) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %).

(Polimerización)

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

Tabla 1

		P1*/MPa	P1/P2*	Actividad kg-PP/g-Cat	MFR g/10 min	Contenido en componentes insolubles en decano, % en peso	Peso específico aparente g/ml	Mw/Mn	Mz/Mw
Ej. Ref. 1	Ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 33 %)	3,2	1,07	20,6	6,8	94,9	0,42	13,7	4,7
Ej. Ref. 2	Ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans)	3,2	1,07	20,8	4,7	96,5	0,39	6,6	4,6
Ej. Ref. 3	Ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo (isómero trans: 29 %)	3,2	1,07	27,0	7,8	95,3	0,43	6,9	5,1
Ej. Ref. 4	Ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans)	3,2	1,07	29,8	4,6	97,0	0,42	6,9	4,9

ES 2 445 622 T3

Ej. Ref. 5	4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans: 50 %)	3,2	1,07	11,5	6,9	96,1	0,44	10,1	5,7
Ej. Ref. 6	4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans)	3,2	1,07	13,2	4,6	97,2	0,41	7,6	4,7
Ej. Ref. 7	4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans) (0,125 mol/Mg - 1 mol)	3,2	1,07	21,5	5,7	97,1	0,42	11,5	4,7
Ej. Ref. 8	4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans)	3,2	1,07	22,5	6,8	96,5	0,42	10,3	5,4
Ej. Ref. 9	4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo (isómero cis)	3,2	1,07	19,7	9,2	93,2	0,42	6,5	6,0
Ej. Ref. 10	Di-n-octilo 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de (isómero trans: 50 %)	3,2	1,07	26,0	7,8	95,2	0,43	8,1	4,8
Ej. Ref. 11	Ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans)	3,2	1,07	22,2	12,5	95,5	0,50	7,3	5,7
Ej. Ref. 12	cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans)	3,2	1,07	17,4	10,5	96,1	0,48	7,9	5,3
Ej. Ref. 13	2-Isobutil-2-isopropil-1,3 - dimetoxipropano, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo (isómero trans)	3,2	1,07	13,7	6,0	98,4	0,44	7,0	4,8
Ej. Ref. 14	Ftalato de diisobutilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans)	3,2	1,07	23,1	5,6	97,7	0,46	7,4	5,0
Ej. 15	2-isobutil-2-isopropil-1,3 - dimetoxipropano, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans: 78 %)	3,2	1,07	33,2	6,0	98,2	0,40	7,0	5,1
Ej. Comp. 1	Ftalato de diisobutilo	3,2	1,07	22,1	5,0	98,5	0,49	4,3	3,0
Ej. Comp. 2	2,3-diisopropilsuccinato de dietilo	3,3	1,1	39,7	5,6	97,2	0,39	8,6	4,4
Ej. Comp. 3	1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo	3,3	1,1	10,8	22,2	86,2	0,41	5,6	4,0
* P1: Presión interna del recipiente de polimerización a 70 °C, P2: Presión de vapor de saturación de propileno a 70 °C (3,0 MPa)									

Se puede observar que el polipropileno obtenido mediante el proceso para producir un polímero olefínico de la invención es un polímero que tiene una distribución de pesos moleculares amplia. En particular, se caracteriza porque cuando se comparan entre sí los PP (polipropileno) que tienen casi los mismos valores de MFR, los valores de Mz/Mw son altos, lo que demuestra un alto contenido de los componentes de alto peso molecular.

5 Se puede observar además que el polipropileno obtenido mediante el uso del componente catalizador de titanio sólido de la invención es un polímero que tiene una distribución de pesos moleculares amplia. En particular, se caracteriza porque cuando se comparan entre sí los PP que tienen casi los mismos valores de MFR, los valores de Mz/Mw son altos, lo que demuestra un alto contenido de los componentes de alto peso molecular.

10 Ejemplo 16

(Producción del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 16$))

15 75 g de cloruro de magnesio anhidro, 280,3 g de decano y 308,3 g de alcohol de 2-etilhexilo se hicieron reaccionar con calentamiento a 130 °C durante 3 horas para obtener una solución homogénea, a la que se añadieron 17,7 g de benzoato de etilo, y se mezcló con agitación a 100 °C durante 1 hora.

20 La solución homogénea obtenida de este modo se enfrió a temperatura ambiente, y se introdujeron completamente gota a gota 30 ml de la solución homogénea en 80 ml de tetracloruro de titanio que se mantuvo a -20 °C con agitación para obtener una solución mezclada. Después de completar la introducción, la temperatura de la solución mezclada se elevó a 97,5 °C durante 3,8 horas. Cuando la temperatura alcanzó 97,5 °C, se añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (relación de isómero trans: 78 %) a la solución mezclada en una proporción de 0,25 veces molar con respecto a 1 mol de un átomo de Mg, y se mantuvo a la misma temperatura durante 2 horas con agitación para efectuar la reacción. Después de completar la reacción durante 2 horas, se recuperó una porción sólida por filtración en caliente. Esta porción sólida se volvió a suspender en 100 ml de tetracloruro de titanio, y de nuevo se hizo reaccionar con calentamiento a 97,5 °C durante 2 horas. Después de completar la reacción, se volvió a recuperar una porción sólida por filtración en caliente. La porción sólida recuperada se lavó suficientemente con decano y hexano a 100 °C hasta que en la solución de lavado ya no se detectó ningún compuesto de titanio libre. El componente catalizador de titanio sólido obtenido ($\alpha 16$) que se preparó en el procedimiento anterior se almacenó en forma de suspensión en decano, y se recogió una parte alícuota de la suspensión y se secó para examinar la composición de catalizador. La composición del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 16$) obtenida de este modo era tal que el titanio era el 2,6 % de la masa, el magnesio era el 18 % de la masa, el cloro era el 55 % de la masa, el ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo era el 15,9 % de la masa, y un residuo de alcohol 2-etilhexilo era el 0,3 % de la masa.

(Polimerización)

40 A un recipiente de polimerización con un volumen interno de 2 litros, se añadieron a temperatura ambiente 500 g de propileno y 1 NL de hidrógeno, y a continuación 0,5 mmol de trietilaluminio, 0,1 mmol de dietilaminotrietoxisilano y 0,004 mmol, en términos de átomos de titanio, del componente catalizador sólido ($\alpha 16$), y la temperatura interna del recipiente de polimerización se elevó rápidamente a 70 °C. En este momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 3,1 MPa (presión manométrica) (presión absoluta: 3,2 MPa). Después de la polimerización a 70 °C durante 1 hora, se le añadió una pequeña cantidad de metanol para detener la reacción, y el propileno se purgó. Las partículas de polímero obtenidas se secaron a presión reducida durante toda la noche a 80 °C.

La actividad del catalizador, y el MFR, el contenido de los componentes insolubles en decano, el peso específico aparente, y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn, Mz/Mw) del polímero obtenido se muestran en la Tabla 2.

50 Ejemplo 17

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 16 excepto que se utilizó 7,5 NL de hidrógeno tras la polimerización. En ese momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 3,7 MPa (presión absoluta: 3,8 MPa).

55 Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	P1*/ MPa	P1/P2*	Actividad kg-PP/g-Cat	MFR g/10 min	Contenido en componentes insolubles en decano, % en peso	Peso específico aparente g/ml	Mw/Mn	Mz/Mw
Ej. 16	3,2	1,07	16,9	10,5	98,4	0,45	7,9	5,8
Ej. 17	3,7	1,23	26,2	170	98,4	0,45	7,6	4,6

* P1: Presión interna del recipiente de polimerización a 70 °C, P2: Presión de vapor de saturación de propileno a 70 °C (3,0 MPa)

A partir de los resultados, se comprobó que se puede conseguir un polímero que tiene una distribución de pesos moleculares amplia incluso en presencia de un compuesto de alcoxisilano que contiene nitrógeno.

5 Ejemplo 18

30 ml de la solución homogénea de cloruro de magnesio obtenido en el Ejemplo 16 se introdujeron completamente gota a gota en 80 ml de tetracloruro de titanio que se mantuvo a -20 °C durante 45 minutos con agitación para obtener una solución mezclada. Después de completar la introducción, la temperatura de la solución mezclada se elevó a 110 °C durante 4 horas. Cuando la temperatura alcanzó 110 °C, se añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (relación de isómero trans: 75 %) a la solución mezclada en una proporción de 0,25 veces molar en relación a 1 mol de un átomo de Mg, y se mantuvo a la misma temperatura durante 2 horas con agitación para efectuar la reacción. Después de completar la reacción durante 2 horas, se recuperó una porción sólida por filtración en caliente. Esta porción sólida se volvió a suspender en 100 ml de tetracloruro de titanio, y de nuevo se hizo reaccionar con calentamiento a 110 °C durante 2 horas. Después de completar la reacción, se volvió a recuperar una porción sólida por filtración en caliente. La porción sólida recuperada se lavó suficientemente con decano y hexano a 100 °C hasta que en la solución de lavado ya no se detectó ningún compuesto de titanio libre, obteniendo de este modo un componente catalizador de titanio sólido (α 18).

20 (Polimerización)

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 16 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (α 18). En ese momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 3,1 MPa (presión absoluta: 3,2 MPa).

25 Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 19

30 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 18 excepto que en lugar de 500 g de propileno, se utilizaron 240 ml de heptano purificado mediante el uso de alúmina activada y 380 g de propileno, y se utilizaron 0,65 NL de hidrógeno. En ese momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 2,5 MPa (presión absoluta: 2,6 MPa).

35 Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 20

40 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 18 excepto que en lugar de 500 g de propileno, se utilizaron 560 ml de heptano purificado mediante el uso de alúmina activada y 220 g de propileno, y se utilizaron 0,45 NL de hidrógeno. En ese momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 1,6 MPa (presión absoluta: 1,7 MPa).

45 Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 4

(Producción del componente catalizador de titanio sólido (β 4))

50 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 4) de la misma manera que en el Ejemplo 18, excepto que se utilizó un isómero trans de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (relación de isómero trans: 75 %).

(Polimerización)

55 A un recipiente de polimerización con un volumen interno de 2 litros suficientemente purgado con nitrógeno, se le añadieron 750 ml de heptano purificado a temperatura ambiente, 0,75 mmol de trietilaluminio, 0,015 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano, y 0,015 mmol, en términos de átomos de titanio, del componente catalizador sólido (β 4) a 40 °C en atmósfera de propileno. A continuación, su temperatura se elevó a 60 °C, se añadió 0,2 NL de hidrógeno, su temperatura se elevó a 80 °C, y a continuación se llevó a cabo la polimerización de propileno durante 1 hora. La presión durante la polimerización se mantuvo a 0,8 MPa (presión manométrica) (presión absoluta: 0,9 MPa). Después de la terminación de la polimerización, la suspensión que contiene el sólido purificado se filtró, y se secó a presión reducida durante toda la noche a 80 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

60

Además, la presión de vapor de saturación de propileno a 80 °C es de 3,8 MPa.

Ejemplo Comparativo 5

5 (Producción del componente catalizador de titanio sólido (β 5))

Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 5) de la misma manera que en el Ejemplo 18, excepto que se utilizó un isómero cis de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (relación de isómero trans: 75 %).

10 (Polimerización)

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 4 excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (β 5). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

15

Tabla 3

	P1*/ MPa	P1/P2*	Actividad kg-PP/g-Cat	MFR g/10 min	Contenido en componentes insolubles en decano, % en peso	Peso específico aparente g/ml	Mw/Mn	Mz/Mw
Ej. 18	3,2	1,07	20,4	4,0	97,2	0,42	8,2	6,2
Ej. 19	2,6	0,87	15,6	5,7	97,3	0,43	7,5	8,1
Ej. 20	1,7	0,57	8,5	5,2	97,4	0,40	7,3	5,8
Ej. Comp. 4	0,9	0,24	10,2	4,4	97,8	0,40	5,7	3,9
Ej. Comp. 5	0,9	0,24	5,3	16,6	85,0	0,40	5,0	3,8

* P1: Presión interna del recipiente de polimerización a 70 °C (Ejemplos 18 a 20) o 80 °C (Ejemplos Comparativos 4 a 5)
 * P2: Presión de vapor de saturación de propileno a 70 °C (3,0 MPa) (Ejemplos 18 a 20), o 80 °C (3,8 MPa) (Ejemplos Comparativos 4 a 5)

De los resultados anteriores, se comprueba que no se puede conseguir un polímero que tenga una distribución de pesos moleculares amplia si la presión interna del recipiente de polimerización es baja.

20

Ejemplo 21

(Prepolimerización)

25 A un reactor de vidrio de 4 bocas y 200 ml equipado con un agitador, se le añadieron 50 ml de hexano purificado, 1,5 mmol de trietilaluminio, y 0,5 mmol, en términos de átomos de titanio, del componente catalizador sólido (α 16) en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se suministró propileno al reactor a un caudal de 1,6 litros/h durante 1 hora. Durante esta operación, la presión interna del reactor se mantuvo a una presión normal, y su temperatura se mantuvo a 20 °C.

30

Después de la terminación de la alimentación de propileno, la fase de vapor en el interior del reactor se purgó con nitrógeno, la operación de lavado que implica la eliminación del líquido sobrenadante y la adición de hexano purificado se repitió dos veces, y a continuación la solución restante se volvió a suspender en decano purificado, y posteriormente se transfirió en su totalidad a la botella de catalizador para obtener un componente catalizador de prepolimerización (α 21).

35

(Polimerización en fase de vapor)

40 A un recipiente de polimerización con un volumen interno de 2 litros suficientemente purgado con nitrógeno, se le introdujeron 150 g de cloruro sódico (reactivo de calidad especial, fabricado por Wako Pure Chemicals Co., Ltd.), y se secó a presión reducida a 90 °C durante 1,5 horas. A continuación, el interior del sistema se enfrió a 40 °C, y se introdujeron 1 mmol de trietilaluminio, 0,2 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano y 0,01 mmol, en términos de átomos de titanio, del componente catalizador de prepolimerización (α 21). A continuación, se introdujeron 0,4 NL de hidrógeno, y se inició el suministro de propileno. La presión interna del recipiente de polimerización se mantuvo a 1,2 MPa (presión absoluta: 1,3 MPa), y la polimerización se llevó a cabo a 70 °C durante 1 hora. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

45

Ejemplo Comparativo 6

(Polimerización en fase de vapor)

- 5 A un recipiente de polimerización con un volumen interno de 1 litro suficientemente purgado con nitrógeno, se le introdujeron 150 g de cloruro sódico (reactivo de calidad especial, fabricado por Wako Pure Chemicals Co., Ltd.), y se secó a presión reducida a 90 °C durante 1,5 horas. A continuación, el interior del sistema se enfrió a 40 °C, y se introdujeron 0,4 mmol de trietilaluminio, 0,08 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano y 0,008 mmol, en términos de átomos de titanio, del componente catalizador de prepolimerización ($\alpha 21$). A continuación, se introdujeron 0,1 NL de hidrógeno, y se inició el suministro de propileno. La presión interna del recipiente de polimerización se mantuvo a 0,5 MPa (presión absoluta: 0,6 MPa), y la polimerización se llevó a cabo a 70 °C durante 1 hora. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	P1*/ MPa	P1/P2*	Actividad kg-PP/g-Cat	MFR g/10 min	Contenido en componentes insolubles en decano, % en peso	Mw/Mn	Mz/Mw
Ej. 21	1,3	0,43	5,8	8,0	98,5	6,9	4,6
Ej. Comp. 6	0,6	0,2	2,1	9,2	98,8	5,8	4,0

* P1: Presión interna del recipiente de polimerización a 70 °C, P2: Presión de vapor de saturación de propileno a 70 °C (3,0 MPa)

- 15 De los resultados anteriores, se comprobó que para la polimerización en fase de vapor, no se puede obtener un polímero que tenga una distribución de pesos moleculares amplias si la presión interna del recipiente de polimerización es baja.

20 Ejemplo 22

(Producción de catalizador de titanio sólido ($\alpha 22$))

- 25 La preparación de un componente catalizador de titanio sólido se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que se utilizó ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (relación de isómero trans: 78 %) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans), para obtener un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 22$).

(Polimerización)

- 30 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 22$) en lugar del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

35 Ejemplo 23

(Producción de catalizador de titanio sólido ($\alpha 23$))

- 40 La preparación de un componente catalizador de titanio sólido se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que se utilizó ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (relación de isómero trans: 55 %) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans), para obtener un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 23$).

(Polimerización)

- 45 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 23$) en lugar del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

50 Ejemplo de Referencia 24

(Producción de catalizador de titanio sólido ($\alpha 24$))

- 55 La preparación de un componente catalizador de titanio sólido se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que se utilizó ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero cis) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans), para obtener un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 24$).

(Polimerización)

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 24$) en lugar del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo de Referencia 25

(Producción de catalizador de titanio sólido ($\alpha 25$))

En primer lugar, para obtener un aducto sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, se coordinaron 2,8 moles de etanol a 1 mol de cloruro de magnesio.

46,2 mmol del aducto sólido, en términos de átomos de magnesio, que se suspendieron en 30 ml de decano, se introdujeron completamente con agitación en 200 ml de tetracloruro de titanio que se mantuvo a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, para obtener una solución mezclada. La temperatura de la solución mezclada se elevó a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 horas. Cuando la temperatura alcanzó $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, se le añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans) en una proporción de 0,175 moles, referido a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido, y a continuación su temperatura se elevó a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 minutos. A continuación, la temperatura se mantuvo a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ con agitación durante 90 minutos para efectuar la reacción.

Después de completar la reacción durante 90 minutos, se recuperó una porción sólida por filtración en caliente. Esta porción sólida se volvió a suspender en 200 ml de tetracloruro de titanio, y su temperatura se elevó a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, y a continuación se mantuvo a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ con agitación durante 45 minutos para efectuar la reacción. Después de completar la reacción durante 45 minutos, se volvió a recuperar una porción sólida por filtración en caliente. La porción sólida recuperada se lavó suficientemente con decano y heptano a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta que en la solución de lavado ya no se detectó ningún compuesto de titanio libre para obtener un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 25$).

(Polimerización)

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 25$) en lugar del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 26

(Producción de catalizador de titanio sólido ($\alpha 26$))

La preparación de un componente catalizador de titanio sólido se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 25 excepto que se utilizó ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (relación de isómero trans: 78 %) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans), para obtener un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 26$).

(Polimerización)

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 26$) en lugar del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 27

(Producción de catalizador de titanio sólido ($\alpha 27$))

La preparación de un componente catalizador de titanio sólido se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que se utilizó ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (relación de isómero trans: 55 %) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans), para obtener un componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 27$).

(Polimerización)

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 27$) en lugar del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo de Referencia 28

(Producción de catalizador de titanio sólido (α 28))

- 5 La preparación de un componente catalizador de titanio sólido se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que se utilizó ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero cis) en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (isómero trans), para obtener un componente catalizador de titanio sólido (α 28).

(Polimerización)

- 10 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (α 28) en lugar del componente catalizador de titanio sólido (α 1). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

15 Tabla 5

	P1*/MPa	P1/P2*	Relación de isómero trans %	Actividad kg-PP/g-Cat	MFR g/10 min	Contenido en componentes insolubles en decano, % en peso	Peso específico aparente g/ml	Mw/Mn	Mz/Mw
Ej. Ref. 4	3,2	1,07	100	29,8	4,6	97,0	0,42	6,9	4,9
Ej. 22	3,2	1,07	78	30,0	6,1	96,5	0,46	8,5	4,6
Ej. 23	3,2	1,07	55	26,4	6,6	96,0	0,40	8,9	4,6
Ej. Ref. 24	3,2	1,07	0	18,6	14,0	93,2	0,45	7,0	4,3
Ej. Ref. 25	3,2	1,07	100	35,1	4,0	97,6	0,44	7,2	4,9
Ej. 26	3,2	1,07	78	34,6	4,0	97,4	0,47	8,1	5,2
Ej. 27	3,2	1,07	55	30,8	4,3	96,8	0,40	8,3	5,1
Ej. Ref. 28	3,2	1,07	0	21,2	12,8	94,2	0,44	6,9	4,3

* P1: Presión interna del recipiente de polimerización a 70 °C, P2: Presión de vapor de saturación de propileno a 70 °C (3,0 MPa)

A partir de los resultados, se comprobó que en caso de que la relación de los isómeros trans esté en el intervalo del 51 % al 79 %, se puede compatibilizar enormemente una distribución de pesos moleculares amplia con la actividad del catalizador y la alta estereorregularidad del polímero obtenido.

20 Ejemplo 29

- 25 30 ml de la solución homogénea de cloruro de magnesio obtenido en el Ejemplo 16 se introdujeron completamente gota a gota en 80 ml de tetracloruro de titanio que se mantuvo a -20 °C durante 45 minutos con agitación para obtener una solución mezclada. Después de completar la introducción, la temperatura de la solución mezclada se elevó a 105 °C durante 3,9 horas. Cuando la temperatura alcanzó 105 °C, se añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (relación de isómero trans: 78 %) a la solución mezclada en una proporción de 0,25 veces molar en relación a 1 mol de un átomo de Mg, y se mantuvo a la misma temperatura durante 2 horas con agitación para efectuar la reacción. Después de completar la reacción durante 2 horas, se recuperó una porción sólida por filtración en caliente. Esta porción sólida se volvió a suspender en 100 ml de tetracloruro de titanio, y de nuevo se hizo reaccionar con calentamiento a 105 °C durante 2 horas. Después de completar la reacción, se volvió a recuperar una porción sólida por filtración en caliente. La porción sólida recuperada se lavó suficientemente con decano y hexano a 100 °C hasta que en la solución de lavado ya no se detectó ningún compuesto de titanio libre, obteniendo de este modo un componente catalizador de titanio sólido (α 29).

35 (Polimerización)

- 40 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (α 29). En ese momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 3,1 MPa (presión absoluta: 3,2 MPa). Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 30

30 ml de la solución homogénea de cloruro de magnesio obtenido en el Ejemplo 16 se introdujeron completamente gota a gota en 80 ml de tetracloruro de titanio que se mantuvo a -20 °C durante 45 minutos con agitación para obtener una solución mezclada. Después de completar la introducción, la temperatura de la solución mezclada se elevó a 100 °C durante 3,9 horas. Cuando la temperatura alcanzó 100 °C, se añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (relación de isómero trans: 78 %) a la solución mezclada en una proporción de 0,25 veces molar en relación a 1 mol de un átomo de Mg, y se mantuvo a la misma temperatura durante 2 horas con agitación para efectuar la reacción. Después de completar la reacción durante 2 horas, se recuperó una porción sólida por filtración en caliente. Esta porción sólida se volvió a suspender en 100 ml de tetracloruro de titanio, y de nuevo se hizo reaccionar con calentamiento a 100 °C durante 2 horas. Después de completar la reacción, se volvió a recuperar una porción sólida por filtración en caliente. La porción sólida recuperada se lavó suficientemente con decano y hexano a 100 °C hasta que en la solución de lavado ya no se detectó ningún compuesto de titanio libre, obteniendo de este modo un componente catalizador de titanio sólido (α 30).

(Polimerización)

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (α 30). En ese momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 3,1 MPa (presión absoluta: 3,2 MPa). Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 31

(Polimerización)

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (α 16) obtenido en el Ejemplo 16. En ese momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 3,1 MPa (presión absoluta: 3,2 MPa). Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

	P1*/MPa	P1/P2*	Temperatura de síntesis del catalizador/°C	Actividad kg-PP/g-Cat	MFR g/10 min	Contenido en componentes insolubles en decano, % en peso	Peso específico aparente g/ml	Mw/Mn	Mz/Mw
Ej. Ref. 4	3,2	1,07	110	20,4	4,0	97,2	0,42	8,2	6,2
Ej. 29	3,2	1,07	105	26,3	4,3	97,6	0,46	7,6	4,8
Ej. 30	3,2	1,07	100	26,4	5,9	97,6	0,41	7,7	4,6
Ej. 31	3,2	1,07	97,5	24,4	4,0	98,3	0,44	7,6	4,5

* P1: Presión interna del recipiente de polimerización a 70 °C, P2: Presión de vapor de saturación de propileno a 70 °C (3,0 MPa)

A partir de los resultados, se comprobó que mediante la producción del componente catalizador de titanio sólido de la invención a una temperatura de 105 °C o inferior, se puede compatibilizar enormemente la distribución de pesos moleculares amplia del polímero obtenido con la actividad del catalizador y la alta estereorregularidad del polímero obtenido.

Ejemplo 32

(Polimerización)

A un recipiente de polimerización con un volumen interno de 2 litros, se añadieron a temperatura ambiente 400 g de propileno, 2,3 NL de etileno y 1 NL de hidrógeno, y a continuación 0,5 mmol de trietilaluminio, 0,15 mmol de dicitlopentildimetoxisilano y 0,002 mmol, en términos de átomos de titanio, del componente catalizador de titanio sólido (α 16) preparado en el Ejemplo 16, y la temperatura interna del recipiente de polimerización se elevó rápidamente a 70 °C. En este momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 3,0 MPa (presión manométrica) (presión absoluta: 3,1 MPa). Después de la polimerización a 70 °C durante 30 minutos, se le añadió una pequeña cantidad de metanol para detener la reacción, y el propileno se purgó. Las partículas de polímero obtenidas se secaron a presión reducida durante toda la noche a 80 °C.

La actividad del catalizador, y el MFR, el contenido de los componentes insolubles en decano, el peso específico aparente, y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn, Mz/Mw), el punto de fusión (T_f) y la temperatura de recristalización (T_c) del polímero obtenido se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo Comparativo 7

(Producción del componente catalizador de titanio sólido ($\beta 7$))

- 5 En primer lugar, para obtener un aducto sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, se coordinaron 2,8 moles de etanol a 1 mol de cloruro de magnesio.

46,2 mmol del aducto sólido, en términos de átomos de magnesio, que se suspendieron en 30 ml de decano, se introdujeron completamente con agitación en 200 ml de tetracloruro de titanio que se mantuvo a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para obtener una solución mezclada. La temperatura de la solución mezclada se elevó a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 horas. Cuando la temperatura alcanzó $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, se le añadió ftalato de isobutilo en una proporción de 0,135 moles, referido a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido, y su temperatura se mantuvo a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. A continuación, se le añadió 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxisilano en una proporción de 0,15 mol, referido a 1 mol de átomos de magnesio en el aducto sólido. A continuación, la temperatura se elevó a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 40 minutos, y se mantuvo a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ con agitación durante 90 minutos para efectuar la reacción.

Después de completar la reacción durante 90 minutos, se recuperó una porción sólida por filtración en caliente. Esta porción sólida se volvió a suspender en 200 ml de tetracloruro de titanio, y su temperatura se elevó a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, y a continuación se mantuvo a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ con agitación durante 45 minutos para efectuar la reacción. Después de completar la reacción durante 45 minutos, se volvió a recuperar una porción sólida por filtración en caliente. La porción sólida recuperada se lavó suficientemente con decano y heptano a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta que en la solución de lavado ya no se detectó ningún compuesto de titanio libre para obtener de esta forma un componente catalizador de titanio sólido ($\beta 7$).

25 (Polimerización)

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 32 excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\beta 7$). Los resultados se muestran en la Tabla 7.

30

Tabla 7

	P1*/MPa	P1/P2*	Actividad kg-PP/g-Cat	MFR g/10 min	Contenido en componentes insolubles en decano, % en peso	Peso específico aparente g/ml	Mw/Mn	Mz/Mn	T _i /°C	T _d /°C
Ej. 32	3,0	1,0	23,1	4,0	94,5	0,43	8,2	4,7	145,5	100,1
Ej. Comp. 7	3,0	1,0	37,9	6,8	94,4	0,43	5,6	4,0	145,5	100,4

* P1: Presión interna del recipiente de polimerización a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, P2: Presión de vapor de saturación de propileno a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3,0 MPa)

Ejemplo 33

(Polimerización)

35 A un recipiente de polimerización con un volumen interno de 2 litros, se añadieron a temperatura ambiente 650 ml de hexano purificado, 175 ml de 1-buteno, y 1 NL de hidrógeno, y a continuación 0,6 mmol de trietilaluminio, 0,02 mmol de dicitlopentildimetoxisilano y 0,015 mmol, en términos de átomos de titanio, del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 16$) preparado en el Ejemplo 16, y la temperatura interna del recipiente de polimerización se elevó rápidamente a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. En este momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 0,4 MPa (presión manométrica) (presión absoluta: 0,5 MPa). Después de la polimerización a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos, se le añadió una pequeña cantidad de metanol para detener la reacción, y el 1-buteno sin reaccionar se purgó. La solución del polímero así obtenido se puso en una solución mezclada de una gran cantidad de metanol y acetona en una relación en volumen de 1:1 para precipitar el polímero y para separar por filtración. El polímero así obtenido se secó a presión reducida durante toda la noche a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La actividad del catalizador, y $[\eta]$, el peso específico aparente, y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn, Mz/Mw) del polímero obtenido se muestran en la Tabla 8.

50 Además, la presión de vapor de saturación del 1-buteno a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ es 0,8 MPa.

Ejemplo Comparativo 8

(Producción del componente catalizador de titanio sólido (β 8))

- 5 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 8) de la misma manera que en el Ejemplo 16, excepto que se utilizó ftalato de diisobutilo en una proporción de 0,15 moles en relación a 1 mol de magnesio en la solución de cloruro de magnesio, en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (proporción de isómero trans: 75 %).

(Polimerización)

- 10 La polimerización de 1-buteno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 33 excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (β 8) en lugar del componente catalizador de titanio sólido (α 16). Los resultados se muestran en la Tabla 8.

15 Tabla 8

	P1*/ MPa	P1/P2*	Actividad/mmol Ti	$[\eta]$ /dl/g	Mw/Mn	Mz/Mw
Ej. 33	0,5	0,63	9,1	1,6	8,2	4,7
Ej. Comp. 8	0,5	0,63	4,1	1,7	5,6	4,0

* P1: Presión interna del recipiente de polimerización a 60 °C, P2: Presión de vapor de saturación de 1-buteno a 60 °C (0,8 MPa)

Ejemplo 34

(Polimerización)

- 20 A un recipiente de polimerización con un volumen interno de 1 litro, se añadieron a temperatura ambiente 4-metil-1-penteno (punto de ebullición a una presión normal: 54 °C) y 0,5 NL de hidrógeno, y a continuación 0,8 mmol de trietilaluminio, 0,08 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano y 0,0075 mmol, en términos de átomos de titanio, del componente catalizador de titanio sólido (α 16) preparado en el Ejemplo 16, y la temperatura interna del recipiente de polimerización se elevó rápidamente a 50 °C. En este momento, la presión interna del recipiente de polimerización era de 0,1 MPa (presión manométrica) (presión absoluta: 0,2 MPa). Después de la polimerización a 50 °C durante 1 hora, se le añadió una pequeña cantidad de metanol para detener la reacción. La suspensión así obtenida se separó por filtración para obtener un sólido blanco, que se secó a presión reducida durante toda la noche a 80 °C. El peso del sólido blanco después de secar a presión reducida era de 56,8 g.

- 30 La actividad del catalizador, y el MFR, el peso específico aparente, y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn, Mz/Mw) del polímero obtenido se muestran en la Tabla 9.

Ejemplo Comparativo 9

(Polimerización)

- 35 La polimerización de 4-metil-1-penteno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 34 excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (β 8). Los resultados se muestran en la Tabla 9.

40

Tabla 9

	P1*/ MPa	P1/P2*	Actividad/mmol Ti	MFR/ g/10 min	Mw/Mn	Mz/Mw
Ej. 34	0,2	>1	8,0	30,0	7,5	4,8
Ej. Comp. 9	0,2	>1	5,5	44,0	6,0	4,0

* P1: Presión interna del recipiente de polimerización a 50 °C, P2: Presión de vapor de saturación de 9-metil-1-penteno a 50 °C

- 45 Como se muestra en las Tablas 7 a 9, cuando se utiliza el proceso para la polimerización de una olefina de la invención, se pueden obtener varios polímeros olefínicos o copolímeros olefínicos que tienen distribuciones de pesos moleculares amplias.

Los resultados de las mediciones de la tensión en estado fundido se muestran en la Tabla 10. Se ha encontrado que el PP del Ejemplo Comparativo 2 tiene una tensión en estado fundido inferior a la del Ejemplo 4.

50

Tabla 10

	Tensión en estado fundido/ g			
	Velocidad de arrastre/ m/min			
	15	25	45	75
Ej. Ref. 4	0,9	1	0,9	1,0
Ej. Comp. 2	0,9	0,7	Corte de la hebra	Corte de la hebra

5 El PP del Ejemplo Comparativo 2 presenta, para un valor de Mw/Mn, una distribución de pesos moleculares amplia equivalente a la del PP del Ejemplo, pero presenta un valor de Mz/Mw más bajo que la del PP del Ejemplo 4. Esto demuestra que el valor de Mz/Mw afecta más significativamente a las propiedades físicas del PP de lo que lo hace el valor de Mw/Mn.

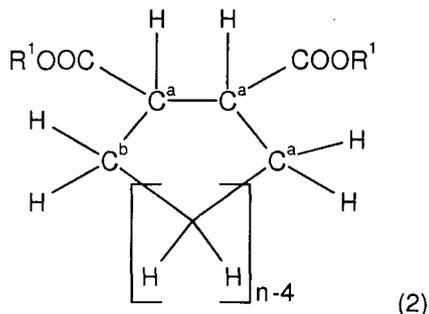
10 La Figura 1 muestra un cromatograma de GPC del polipropileno obtenido en el Ejemplo 4, Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo Comparativo 2, cada uno de los cuales presenta casi el mismo valor de MFR. El PP del Ejemplo 4 muestra claramente una distribución de pesos moleculares más amplia que la del PP del Ejemplo Comparativo 1. Por otra parte, cuando se comparan los PP del Ejemplo 4 y el Ejemplo Comparativo 2, el PP del Ejemplo 4 tiene claramente un menor contenido de componentes de bajo peso molecular. Esta es la razón para la diferencia en los valores de Mz/Mw.

15 Como tal, el componente catalizador de titanio sólido y el proceso para la producción de un polímero olefínico de acuerdo con la invención son superiores a los de la técnica anterior, puesto que se puede obtener un polímero que tenga una distribución de pesos moleculares amplia como se define no sólo por el valor de Mw/Mn sino también, en particular, por el valor de Mz/Mw, es decir, un polímero que tiene una mayor relación de componentes de alto peso molecular y una menor relación de componentes de bajo peso molecular (por lo general referidos como
20 componentes "beta" (componentes adherentes)).

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalizador de titanio sólido (I-1), que comprende titanio, magnesio, halógeno y un compuesto de éster cíclico (a-1) especificado mediante la siguiente fórmula (2):

5



en la que

- 10 n es un número entero de 5 a 10;
 un enlace sencillo (excluyendo los enlaces C^a-C^a y un enlace C^a-C^b) en el esqueleto cíclico se puede sustituir con un doble enlace;
 cada uno de R¹ son independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y
 15 la pureza de los isómeros trans del compuesto representado mediante la fórmula (2) anterior es del 51 al 79 %.

2. Un componente catalizador de titanio sólido (I-1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que todos los enlaces entre los átomos de carbono del esqueleto cíclico del compuesto de éster cíclico (a-1) son enlaces sencillos.

- 20 3. Un componente catalizador de titanio sólido (I-1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el esqueleto cíclico del compuesto de éster cíclico (a-1) tiene 6 átomos de carbono.

4. Un proceso para la producción de un polímero olefínico, que comprende las etapas de:

- 25 polimerizar una olefina que tiene 3 o más átomos de carbono en presencia de un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende

- (A) un componente catalizador de titanio sólido (I-1) como se ha descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y
 30 (B) un componente catalizador de un compuesto organometálico (II) que comprende un elemento metálico seleccionado de los Grupos I, II y XIII de la tabla periódica,

a una presión interna del recipiente de polimerización que es 0,25 veces o más tan alta como la presión de vapor de saturación de la olefina a la temperatura de polimerización.

- 35 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la olefina que tiene 3 o más átomos de carbono es una olefina que tiene de 3 a 6 átomos de carbono.

- 40 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la olefina que tiene 3 o más átomos de carbono es propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el valor de Mw/Mn tal y como se determina mediante medición por GPC del polímero olefínico es de 6 o superior.

45

Fig. 1

