

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 744**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/658 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009 E 09837586 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2374821**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de componente catalítico sólido y de catalizador para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

07.01.2009 JP 2009001383

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

28.05.2015

73 Titular/es:

**TOHO TITANIUM CO., LTD. (100.0%)
3-5 Chigasaki 3-chome Chigasaki-shi
Kanagawa 253-8510, JP**

72 Inventor/es:

**KONO, HIROYUKI y
FUJITA, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 536 744 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

Procedimiento de fabricación de componente catalítico sólido y de catalizador para la polimerización de olefinas

Campo de la técnica

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas que puede producir un polímero que tiene una elevada estereorregularidad con un gran rendimiento, al tiempo que suprime la producción de un polvo fino y que produce además un catalizador.

Antecedentes de la técnica

- 10 Cuando se polimeriza una olefina se ha utilizado ampliamente un catalizador sólido que incluye un componente catalítico de un metal de transición (por ejemplo, titanio) y un componente catalítico de un metal del grupo principal (por ejemplo, aluminio).

Un catalizador de polimerización de olefinas soportado que utiliza un compuesto de magnesio como soporte exhibe una actividad de polimerización notablemente mejorada. También puede ser producido un polímero que exhibe una elevada estereorregularidad utilizando una α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono mediante la adición de un dador de electrones, como un compuesto éster, al catalizador.

- 15 Tal catalizador soportado garantiza una mejora en la actividad que hace innecesario eliminar un residuo catalítico (por ejemplo, cloro y titanio) a partir del polímero (eliminación de cenizas), una mejora en el rendimiento de un polímero estereorregular, y una mejora en la durabilidad de la actividad del catalizador durante la polimerización. Sin embargo, cuando se polimeriza una olefina usando un catalizador de polimerización que incluye un componente del catalizador muy activo de este tipo y un compuesto organoaluminico y un compuesto dador de electrones (p. ej., compuesto de silicio), puede producirse una gran cantidad de polvo fino, y la distribución del tamaño de partícula puede llegar a ser ancha debido al polvo fino del componente catalítico sólido y de la fractura de las partículas debido al calor de reacción durante la polimerización. Si la cantidad de polvo fino aumenta, el proceso de producción puede verse obstaculizado (p. ej., puede que no se produzca una reacción uniforme, o puede obstruirse una tubería al transferir el polímero). Si la distribución del tamaño de partícula llegara ser ancha, el proceso de moldeo del polímero puede verse afectado negativamente. Por lo tanto, se ha deseado el desarrollo de un catalizador que pueda producir un polímero que tenga un tamaño de partícula uniforme y una estrecha distribución de tamaño de partícula, al tiempo que suprime la producción de un polvo fino.

- 20 Como un medio para resolver los problemas relativos a la fluidez y a la distribución del tamaño de partícula del polímero, y simplificar el proceso de producción, el Documento 1 de Patente (JP-A-6-157659) describe un catalizador de polimerización de olefinas que incluye un componente sólido del catalizador obtenido mediante la adición de una suspensión de dialcoximagnesio esférico, un hidrocarburo aromático, y un diéster ftálico a una solución mixta de un hidrocarburo aromático y tetracloruro de titanio, haciendo reaccionar la mezcla, haciendo reaccionar el producto resultante con tetracloruro de titanio, y lavando el producto resultante.

- 35 El Documento 2 de Patente (JP-A-6-287.225) describe un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante la adición de una suspensión de dialcoximagnesio esférico, un hidrocarburo aromático, y un diéster ftálico a una solución mixta de un hidrocarburo aromático y tetracloruro de titanio, haciendo reaccionar la mezcla, lavando el producto de reacción con un hidrocarburo aromático, haciendo reaccionar el producto con tetracloruro de titanio, lavando el producto resultante para obtener un componente sólido, secando el componente sólido, y eliminando un polvo fino.

- 40 La tecnología anterior reduce la cantidad de polvo fino mediante la eliminación de un polvo fino del componente catalítico sólido. Sin embargo, la tecnología anterior no puede controlar la producción de un polvo fino causado por la fractura de partículas debido al calor de reacción durante la polimerización.

Documento 1 de Patente JP-A-6-157659

Documento 2 de Patente JP-A-6-287225

- 45 Por consiguiente, un objeto de la invención es proporcionar un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas que puede producir un polímero que tiene una elevada estereorregularidad y una estrecha distribución del tamaño de partícula con un elevado rendimiento al tiempo que suprime la producción de un polvo fino, un procedimiento para producir el mismo, un catalizador y un procedimiento para producir un polímero de olefina.

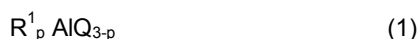
Sumario de la invención

- 50 En vista de la situación anterior, los autores de la invención realizaron amplios estudios. Como resultado, los autores de la invención encontraron que un componente (d) queda en la superficie y en el interior de un componente catalítico sólido cuando hacen que el componente sólido entre en contacto con una solución que incluye el componente (d) en condiciones específicas, y un polímero que tiene una elevada estereorregularidad y una estrecha distribución del tamaño de partícula puede ser producido con un alto rendimiento al tiempo que suprime la

producción de un polvo fino al polimerizar una olefina en presencia de un catalizador producido en un estado en el que se mantiene el componente (d). Este hallazgo ha llevado a la realización de la invención.

La invención proporciona un procedimiento para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, incluyendo el procedimiento hacer que un componente sólido (A1) obtenido al hacer que un compuesto de magnesio (a), un compuesto de haluro de titanio (b), y un compuesto dador de electrones (c) entren en contacto entre ellos, entren en contacto con un disolvente orgánico inerte que incluye un compuesto de titanio (d) en una cantidad 0,1 a 15 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad del compuesto de titanio incluida en el componente sólido (A1) de manera que el compuesto de titanio (d) queda en la superficie o en el interior del componente sólido (A1), y secar la mezcla para obtener un polvo.

- 5 El procedimiento proporciona además un catalizador de polimerización de olefinas (A) que incluye el componente catalítico sólido anterior para la polimerización de olefinas, un compuesto organoaluminico (B) mostrado mediante la siguiente fórmula general (1), y un compuesto externo dador de electrones (C),



- 15 en donde R^1 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, Q representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p es un número entero que es mayor que 0 y 3 o menor.

Un polímero que tiene una elevada estereorregularidad y una estrecha distribución del tamaño de partícula puede ser producido con un alto rendimiento al tiempo que suprime la producción de un polvo fino mediante la utilización de un catalizador producido utilizando el componente catalítico sólido anterior para la polimerización de olefinas. Por lo tanto, una poliolefina de uso general puede ser proporcionada a un bajo coste.

20 Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama de flujo que muestra un proceso de producción de un componente catalítico y de un catalizador de polimerización según la invención.

Descripción de realizaciones ejemplares

- 25 Los ejemplos del compuesto de magnesio (a) (en adelante, puede denominarse "componente (a)") utilizado para producir el componente catalítico sólido (A) (en adelante, puede denominarse "componente (A)") incluidos en un catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención incluyen un dihaluro de magnesio, un dialquilmagnesio, un haluro de alquilmagnesio, un dialcoximagnesio, un diariloximagnesio, un haluro de alcoximagnesio, un ácido graso de magnesio, y similares. Entre éstos, son preferibles un dihaluro de magnesio, una mezcla de un dihaluro de magnesio y un dialcoximagnesio, y un dialcoximagnesio (particularmente un dialcoximagnesio). Los ejemplos específicos del dialcoximagnesio incluyen dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, dibutoximagnesio, etoximetoximagnesio, etoxipropoximagnesio, butoxietoximagnesio, y similares. Particularmente, es preferible utilizar dietoximagnesio.

- 35 El dialcoximagnesio puede ser producido por reacción de magnesio metálico con un alcohol en presencia de un compuesto organometálico que contiene halógeno o similar. Los dialcoximagnesio anteriores pueden utilizarse tanto individualmente como en combinación. Es preferible utilizar un dialcoximagnesio en forma de gránulos o de un polvo. El dialcoximagnesio en forma de gránulos o de un polvo puede ser amorfo o esférico. Cuando se utiliza un dialcoximagnesio esférico, por ejemplo, se obtiene un polvo de polímero que tiene una excelente forma de partícula y una estrecha distribución del tamaño de partícula. Esto mejora la capacidad de manipulación del polvo de polímero durante la polimerización, y evita una situación en la que un filtro de un aparato de separación de polímero se obture, por ejemplo, por un polvo fino.

40 El dialcoximagnesio esférico no tiene por qué ser, necesariamente, completamente esférico, sino que puede ser oval o con forma de patata. Específicamente, el dialcoximagnesio esférico puede tener una relación (L/W) entre el diámetro del eje mayor (L) y el diámetro del eje menor (W) de 3 o menor, preferiblemente de 1 a 2, y más preferiblemente de 1 a 1,5.

- 45 El dialcoximagnesio puede tener un tamaño medio de partícula de 1 a 200 μm . El tamaño medio de partícula del dialcoximagnesio es preferiblemente de 5 a 150 μm . El dialcoximagnesio esférico tiene, normalmente, un tamaño medio de partícula de 1 a 100 μm , preferiblemente de 5 a 80 μm , y más preferiblemente de 10 a 60 μm . Es preferible utilizar un dialcoximagnesio que tiene un bajo contenido de polvo fino y un bajo contenido de polvo grueso, y tiene una estrecha distribución del tamaño de partícula. Específicamente, es preferible utilizar un dialcoximagnesio que tiene de 20 % o menos, y preferiblemente 10 % o menos, de un contenido de partículas con el tamaño de partícula de 5 μm o menos. Es preferible utilizar un dialcoximagnesio que tiene un 10 % o menos, y preferiblemente un 5 % o menos, de un contenido de partículas con un tamaño de partícula de 100 μm o más. La distribución del tamaño de partícula "D90/D10" (donde, D90 es un tamaño de partícula correspondiente al 90 % en la curva acumulada de la distribución del tamaño de partícula, y D10 es un tamaño de partícula correspondiente al 10 % en la curva acumulada de la distribución del tamaño de partícula) del dialcoximagnesio es 3 o menos, y preferiblemente 2 o menos.

Un dialcoximagnesio esférico puede ser producido por el procedimiento descrito en los documentos JP-A-58-4132, JP-A-62-51633, JP-A-3-74341, JP-A-4-368391, o JP-A-8-73388, por ejemplo.

5 El compuesto de haluro de titanio (b) (en adelante, puede denominarse "componente (b)") utilizado para producir el componente catalítico sólido (A) es al menos un compuesto seleccionado entre haluros de titanio tetravalente y haluros de alcoxítanio mostrados por la siguiente fórmula general $Ti(OR^2)_n X_{4-n}$ (en donde R^2 representa un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, y n es un número entero de 0 a 4).

10 Ejemplos específicos de los haluros de titanio incluyen tetrahaluros de titanio tal como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, y tetrayoduro de titanio. Los ejemplos específicos de los haluros de alcoxítanio incluyen tricloruro de metoxítanio, tricloruro de dietoxítanio, dicloruro de propoxítanio, tricloruro de n-butoxítanio, dicloruro de dimetoxítanio, dicloruro de dietoxítanio, dicloruro de dipropoxítanio, dicloruro de di-n-butoxítanio, cloruro de trimetoxítanio, cloruro de trietoxítanio, cloruro de tripropoxítanio, cloruro de tri-n-butoxítanio y similares. Entre éstos, son preferibles los tetrahaluros de titanio (en particular, el tetracloruro de titanio). Estos compuestos de titanio pueden utilizarse bien individualmente o bien en combinación.

15 El compuesto dador de electrones (c) (en adelante, puede denominarse "componente (c)") utilizado para producir el componente catalítico sólido (A) es un compuesto orgánico que incluye un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno. Los ejemplos del compuesto dador de electrones (c) incluyen alcoholes, fenoles, éteres, ésteres, cetonas, haluros de ácido, aldehídos, aminas, amidas, nitrilos, isocianatos y compuestos organosilíceos, que incluyen un enlace Si-O-C o un enlace Si-N-C.

20 Ejemplos específicos del compuesto dador de electrones (c) incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, y 2-etilhexanol, fenoles como fenol y cresol, éteres como éter metílico, éter etílico, éter propílico, éter butílico, éter amílico, éter de difenilo, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, y 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, ésteres monocarboxílicos como dibenzoato de 4-etilheptan-3,5-diol, formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de vinilo, acetato de propilo, acetato de octilo, acetato de ciclohexilo, propionato de etilo, butirato de etilo, 3-benzoiloxibutirato de etilo, 3-benzoiloxibutirato de isobutilo, 3-benzoiloxi-4,4-dimetilvalerato de etilo, 2-metil-3-benzoiloxivalerato de etilo, 4-metil-3-benzoiloxivalerato de isobutilo, 5-isobutil-4-benzoiloxicaprato de etilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de octilo, benzoato de ciclohexilo, benzoato de fenilo, 4-metilbenzoato de metilo, 4-metilbenzoato de metilo, p-metoxibenzoato de metilo y p-metoxibenzoato de etilo, diésteres malónicos como malonato de dietilo, malonato de dipropilo, malonato de dibutilo, malonato de di-isobutilo, malonato de dipentilo, malonato de dineopentilo, isopropilbromomalonato de dietilo, butilbromomalonato de dietilo, isobutilbromomalonato de dietilo, diisopropilmalonato de dietilo, dibutilmalonato de dietilo, diisobutilmalonato de dietilo, diisopentilmalonato de dietilo, isopropilbutilmalonato de dietilo, isopropilisopentilmalonato de dimetilo, bis(3-cloro-n-propil)malonato de dietilo y bis(3-bromo-n-propil)malonato de dietilo, diésteres succínicos como 2,3-dietilsuccinato de dietilo, 2,3-dipropilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-dibutilsuccinato de dietilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo, 2,3-di-t-butilsuccinato de dietilo, 2,3-dietilsuccinato de dibutilo, 2,3-dipropilsuccinato de dibutilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dibutilo, 2,3-dibutilsuccinato de dibutilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dibutilo y 2,3-di-t-butilsuccinato de dibutilo, diésteres dicarboxílicos como maleato de dietilo, maleato de dibutilo, adipato de dimetilo, adipato de dietilo, adipato de dipropilo, adipato de dipropilo, adipato de dibutilo, adipato de diisododecilo, adipato de dioctilo, diésteres ftálicos, y derivados de diésteres ftálicos, cetonas como acetona, metil-etil-cetona, metil-butil-cetona, acetofenona, benzofenona, cloruros de ácido como dicloruro ftálico y dicloruro tereftálico, aldehídos como acetaldehído, propionaldehído, octilaldehído y benzaldehído, aminas como metilamina, etilamina, tributilamina, piperidina, anilina y piridina, amidas como amida de ácido olefínico y amida de ácido esteárico, nitrilos como acetonitrilo, benzonitrilo y tolunitrilo, isocianatos como isocianato de metilo e isocianato de etilo, compuestos organosilíceos, que incluyen un enlace Si-O-C, tal como fenilalcoxisilanos, alquilalcoxisilanos, fenilalquilalcoxisilanos, cicloalquilalcoxisilanos, y cicloalquilalquilalcoxisilanos, y compuestos organosilíceos que incluyen un enlace Si-N-C, como bis(alquilamino)dialcoxisilanos, bis(cicloalquilamino)dialcoxisilanos, alquilo(alquilamino)dialcoxisilanos, dialquilaminotrialcoxisilanos y cicloalquilaminotrialcoxisilanos.

50 Entre éstos compuestos dadores de electrones, son preferibles los ésteres (en particular, los diésteres dicarboxílicos aromáticos). Particularmente son preferibles los diésteres ftálicos y los derivados de los diésteres ftálicos. Entre los ejemplos específicos de diésteres ftálicos se incluyen ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de di-isopropilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de di-isobutilo, ftalato de etilmetilo, ftalato de metilisopropilo, ftalato de etil(n-propilo), ftalato de etil(n-butilo), ftalato de etilisobutilo, ftalato de di-n-pentilo, ftalato de diisopentilo, ftalato de dineopentilo, ftalato de dihexilo, ftalato de di-n-heptilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de diisododecilo y similares. Estos diésteres ftálicos pueden ser usados bien individualmente o bien en combinación.

55 Ejemplos de derivados de los diésteres ftálicos incluyen compuestos obtenidos por sustitución de uno o dos átomos de hidrógeno en el anillo de benceno del diéster ftálico anterior que está unido a los dos grupos éster con un grupo alquilo que tiene 1 a 5 átomos de carbono o un átomo de halógeno (p. ej., un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de flúor). Un componente catalítico sólido producido usando el derivado del diéster ftálico como compuesto dador de electrones puede mejorar la respuesta de hidrógeno, de manera que el caudal de la masa fundida del polímero resultante se puede mejorar incluso si la cantidad de hidrógeno añadido durante la polimerización es idéntica o menor.

Los ésteres anteriores pueden usarse preferiblemente en combinación. En este caso, es preferible utilizar ésteres que difieran en el número total de átomos de carbono del grupo alquilo en cuatro o más.

5 El componente sólido es producido preferiblemente haciendo que los componentes (a), (b) y (c) entren en contacto entre ellos en presencia de un disolvente orgánico inerte. El disolvente orgánico inerte disuelve el compuesto de haluro de titanio, pero no disuelve el dialcoximagnesio. Ejemplos específicos del disolvente orgánico inerte incluyen compuestos de hidrocarburos saturados como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano y ciclohexano, compuestos de hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno, compuestos de hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno y 1,2-diclorobenceno y éteres como éter dietílico. Entre éstos, se utilizan preferiblemente los compuestos de hidrocarburos aromáticos que son líquidos a temperatura ambiente y tienen una temperatura de ebullición de 50 a 150 °C (por ejemplo, tolueno y xileno), y los compuestos de hidrocarburos saturados que son líquidos a temperatura ambiente y tienen una temperatura de ebullición de 50 a 150 °C (p. ej., hexano, heptano y ciclohexano).

Estos disolventes se pueden utilizar bien individualmente o bien en combinación.

15 El componente sólido utilizado para producir el componente (A) es producido preferiblemente mediante la preparación de una suspensión utilizando el componente (a), el componente (c), y el compuesto de hidrocarburo aromático que tiene una temperatura de ebullición de 50 a 150 °C, haciendo que la suspensión entre en contacto con una solución mixta obtenida utilizando el componente (b) y el compuesto de hidrocarburo aromático, y haciendo reaccionar la mezcla.

20 El componente sólido es producido preferiblemente utilizando un polisiloxano además de los componentes anteriores. La estereorregularidad o la cristalinidad del polímero resultante pueden mejorarse utilizando el polisiloxano. Además, puede reducirse la producción de un polvo fino. El término "polisiloxano" se refiere a un polímero que incluye un enlace de siloxano (enlace -Si-O) en la cadena principal, y también se conoce como "aceite de silicona". El polisiloxano usado en la invención es un polisiloxano similar a una cadena, parcialmente hidrogenado, cíclico o modificado que sea líquido o viscoso a temperatura ambiente, y tiene una viscosidad (25 °C) de 0,02 a 100 cm²/s (2 a 1.000 cSt).

30 Ejemplos del polisiloxano similar a una cadena incluyen dimetilpolisiloxano y metilfenilpolisiloxano. Ejemplos del polisiloxano parcialmente hidrogenado incluyen hidrogenometilpolisiloxano que tiene una tasa de hidrogenación de 10 a 80 %. Ejemplos de los polisiloxanos cíclicos incluyen hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, 2,4,6-trimetilciclotrisiloxano y 2,4,6,8-tetrametilciclotetrasiloxano. Ejemplos del polisiloxano modificado incluyen un dimetilsiloxano sustituido con un grupo de ácido graso superior, dimetilsiloxano sustituido con un grupo epoxi y dimetilsiloxano sustituido con un grupo polioxilalquileo. Entre éstos, son preferibles decametilciclopentasiloxano y dimetilpolisiloxano, y es particularmente preferible decametilciclopentasiloxano.

35 El componente sólido es producido haciendo que los componentes (a), (b) y (c) entren en contacto entre ellos, opcionalmente junto con el compuesto de hidrocarburo aromático o el polisiloxano. El componente sólido es producido como se describe a continuación. Específicamente, el componente sólido es producido suspendiendo el compuesto de magnesio (a) en el compuesto de haluro de titanio (b) o en el compuesto de hidrocarburo aromático, y haciendo que el compuesto dador de electrones (c) (p. ej., diéster ftálico) y el compuesto haluro de titanio tetravalente opcional (b) entre en contacto con la suspensión. En este caso, cuando se utiliza un compuesto de magnesio esférico puede obtenerse un componente sólido (componente (A)) que tiene una forma esférica y una estrecha distribución del tamaño de partícula. Un componente sólido que tiene una forma esférica y una estrecha distribución del tamaño de partícula también se puede obtener sin necesidad de utilizar un compuesto de magnesio esférico, mediante la formación de partículas utilizando un procedimiento de secado por pulverización que pulveriza y seca una solución o una suspensión utilizando, por ejemplo, un pulverizador.

45 Los componentes se hacen entrar en contacto entre ellos en una atmósfera de gas inerte con agitación en un recipiente equipado con un agitador del que se han eliminado agua y similares. La temperatura de contacto empleada cuando se hace que los componentes entren en contacto entre ellos puede ser la misma o diferente de la temperatura de reacción. Cuando simplemente se hace que los componentes entren en contacto entre ellos, y se agitan (se mezclan) los componentes, o se dispersan o se suspenden los componentes para realizar la modificación, se puede hacer que los componentes entren en contacto entre ellos a una temperatura relativamente baja en torno a la temperatura ambiente. Cuando los componentes a los que se les ha hecho entrar en contacto reaccionan entre ellos, es preferible emplear una temperatura en el intervalo de 40 °C a 130 °C. Si la temperatura de reacción es inferior a 40 °C, puede que la reacción no progrese suficientemente, de modo que el componente catalítico sólido resultante puede que presente un rendimiento insuficiente. Si la temperatura de reacción es superior a 130 °C, puede que sea difícil controlar la reacción debido, por ejemplo, a una vaporización significativa del disolvente. El tiempo de reacción es de 1 minuto o más, preferiblemente 10 minutos o más, y aún más preferiblemente 30 minutos o más.

El componente catalítico sólido (A) se obtiene haciendo que el componente sólido entre en contacto con un disolvente orgánico inerte que incluye un compuesto de titanio (d) (en adelante, puede denominarse "componente (d)") en una cantidad de 0,1 a 15 veces (preferiblemente de 0,3 a 5 veces, y de forma particularmente preferible de

0,5 a 1,5 veces) (relación molar de átomos de titanio) la cantidad del compuesto de titanio incluido en el componente sólido de modo que el compuesto de titanio (d) queda en la superficie del componente sólido o en el interior del componente sólido, y secando la mezcla. La etapa de hacer que el componente sólido entre en contacto con el componente (d) puede denominarse "etapa post-contacto del componente (d)". El compuesto de titanio (d) puede ser al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos de haluro de titanio y los haluros de alcoxítanio mencionados anteriormente en relación con el componente (b). Es preferible utilizar el compuesto de haluro de titanio tetravalente (de forma particularmente preferible tetracloruro de titanio) desde el punto de vista de mejorar la actividad de polimerización del componente catalítico sólido resultante (A).

Ejemplos del disolvente orgánico inerte incluyen compuestos de hidrocarburos saturados, como hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, 1,2-dietilciclohexano, metilciclohexeno y decalina, hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno, compuestos de hidrocarburo halogenado como ortodichlorobenceno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono y dicloroetano. Entre éstos, es preferible utilizar un compuesto de hidrocarburo saturado o aromático que sea líquido a temperatura ambiente y tenga una temperatura de ebullición de 50 °C a 150 °C (p. ej., heptano, etilciclohexano, tolueno, xileno o etilbenceno). Estos disolventes se pueden utilizar bien individualmente o bien en combinación.

Preferiblemente, el componente sólido se hace entrar en contacto con el disolvente orgánico inerte que incluye el componente (d) mediante la agitación de una mezcla de una suspensión (X) del componente sólido (A1) en el disolvente orgánico inerte, y el disolvente orgánico inerte (Y) que incluye el compuesto de titanio (d) en una cantidad de 0,1 a 15 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad del compuesto de titanio incluido en el componente sólido (A1) de 40 °C a 110 °C (preferiblemente 85 a 105 °C, y de forma particularmente preferible 85 °C a 100 °C) durante 2 a 10 minutos, dejando que la mezcla repose, y eliminando el líquido sobrenadante para obtener un componente sólido (A2) (primera etapa (en adelante, puede denominarse "etapa de post-contacto del componente (d)"))).

Es preferible agitar una mezcla del componente sólido (A2) y del disolvente orgánico inerte (Y) que incluya el compuesto de titanio (d) en una cantidad 0,1 a 15 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad del compuesto de titanio incluido en el componente sólido (A1) de 40 °C a 110 °C durante 2 a 10 minutos, dejando que la mezcla repose, y eliminando el líquido sobrenadante para obtener un componente sólido (A3) (segunda etapa). El componente sólido y el disolvente orgánico inerte (Y) que incluye el componente (d) pueden hacerse entrar en contacto entre ellos de 2 a 8 veces (preferiblemente de 3 a 6 veces). En este caso, puede dejarse que una cantidad específica del componente (d) quede sobre la superficie del componente sólido o en el interior del componente sólido.

En la primera etapa o en la segunda etapa, el componente sólido obtenido al eliminar el líquido sobrenadante se seca para obtener un polvo. Se obtiene así el componente catalítico sólido (A). Después de hacer que el componente sólido entre en contacto con el disolvente orgánico inerte (Y) que incluye el componente (d), el componente (d) está presente en el disolvente, y también está presente en la superficie del componente sólido o en el interior del componente sólido. El componente sólido se seca en un estado en el que el componente (d) está presente en la superficie del componente sólido o en el interior del componente sólido. Específicamente, el componente sólido obtenido al eliminar el disolvente orgánico inerte se seca mediante secado a vacío, calentando, calentando bajo vacío, para obtener un polvo.

Como resultado, una cantidad específica del componente (d) que es similar a un componente libre y difiere del componente catalíticamente activo es incorporado en el componente catalítico sólido resultante. La producción de un polvo fino puede disminuirse al polimerizar una olefina utilizando el componente catalítico sólido resultante.

Es particularmente preferible producir el componente (A) mediante la suspensión del compuesto de magnesio (a) en el compuesto de hidrocarburo aromático que tiene una temperatura de ebullición de 50 a 150 °C, haciendo que el compuesto haluro de titanio (b) entre en contacto con la suspensión, y haciendo reaccionar la mezcla. En este caso, al menos un compuesto dador de electrones (c) (p. ej., diéster ftálico) se hace entrar en contacto con la suspensión de -20 a 130 °C antes o después de hacer que el compuesto haluro de titanio (b) entre en contacto con la suspensión, haciendo, opcionalmente, que el polisiloxano entre en contacto con la mezcla, y haciendo reaccionar la mezcla para obtener un componente sólido. Es preferible realizar un tratamiento (reacción) de envejecimiento a una baja temperatura antes o después de hacer que al menos un compuesto dador de electrones entre en contacto con la suspensión. El componente sólido resultante se lava con un compuesto hidrocarbonado (lavado intermedio) para obtener un componente sólido. Después se realiza la etapa de post-contacto del componente (d) para obtener el componente (A).

La relación de los componentes utilizados cuando es producido el componente sólido varía en función del procedimiento de producción. Por ejemplo, el compuesto de haluro de titanio tetravalente (b) se utiliza en una cantidad de 0,5 a 100 mol, preferiblemente de 0,5 a 10 mol, y todavía más preferiblemente de 1 a 5 mol, por mol del compuesto de magnesio (a). El compuesto dador de electrones (c) se utiliza en una cantidad de 0,01 a 10 mol, preferiblemente de 0,01 a 1 mol, y todavía más preferiblemente de 0,02 a 0,6 mol, por mol del compuesto de magnesio (a). El compuesto de hidrocarburo aromático se utiliza en una cantidad de 0,001 a 500 mol, preferiblemente de 0,001 a 70 mol, y todavía más preferiblemente de 0,005 a 50 mol, por mol del compuesto de

magnesio (a). El polisiloxano se utiliza en una cantidad de 0,01 a 100 g, preferiblemente de 0,05 a 80 g, y todavía más preferiblemente de 1 a 50 g, por mol del compuesto de magnesio (a).

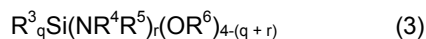
5 El contenido de titanio, el contenido de magnesio, el contenido de átomos de halógeno, y el contenido del compuesto dador de electrones en el componente (A) no se limita particularmente. El contenido de titanio es normalmente 1,0 a 10 % en peso, preferiblemente 2,0 a 10 % en peso, y más preferiblemente 3,0 a 10 % en peso. El contenido de magnesio es normalmente 10 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 50 % en peso, más preferiblemente 15 a 40 % en peso, y de forma particularmente preferible 15 a 25 % en peso. El contenido de átomo de halógeno es normalmente 20 a 90 % en peso, preferiblemente 30 a 85 % en peso, más preferiblemente 40 a 80 % en peso, y de forma particularmente preferible 45 a 80 % en peso. El contenido de compuesto dador de electrones es normalmente de 0,5 a 30 % en peso, preferiblemente de 1 a 25 % en peso, y de forma particularmente preferible de 2 a 20 % en peso.

10 El compuesto organoaluminico (B) (en adelante, puede denominarse "componente (B)") que se utiliza cuando la producción del catalizador de polimerización de olefina no está particularmente limitada en la medida en que el compuesto organoaluminico (B) es un compuesto mostrado por la fórmula general (1). En la fórmula general (1), R¹ representa preferiblemente un grupo etilo o un grupo isobutilo, Y representa preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un átomo de bromo, y n es preferiblemente 2 ó 3 (de forma particularmente preferible 3). Ejemplos específicos del compuesto organoaluminico incluyen trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, triisobutilaluminio, bromuro de dietilaluminio e hidruro de dietilaluminio. Estos compuestos pueden utilizarse bien individualmente o bien en combinación. Entre éstos, son preferibles trietilaluminio y triisobutilaluminio.

20 Un compuesto externo dador de electrones (C) (en adelante, puede denominarse "componente (C)") se utiliza también además de los componentes (A) y (B) cuando es producido el catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención.

25 El mismo compuesto que el compuesto dador de electrones (c) utilizado cuando es producido el componente catalítico sólido se puede utilizar como el compuesto externo dador de electrones (C). Es preferible utilizar un éter, un éster, o un compuesto organosilíceo como el compuesto externo dador de electrones (C). El éter es preferiblemente 1,3-diéter (de forma particularmente preferible 9,9-bis(metoximetil)fluoreno o 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano). El éster es preferiblemente benzoato de metilo o benzoato de etilo.

Los ejemplos del compuesto organosilíceo incluyen un compuesto mostrado por la siguiente fórmula general (3).



30 en la que q es 0 o un número entero de 1 a 4, r es 0 o un número entero de 1 a 4, con la condición de que q+r sea un número entero de 0 a 4, R³, R⁴ y R⁵ representan individualmente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, o un grupo aralquilo, y puede incluir un heteroátomo, y R⁶ representa individualmente un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, o un grupo aralquilo, con la condición de que R⁴ y R⁵ pueden unirse entre ellos para formar un anillo.

35 R³ en la fórmula general (3) representa preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, y de forma particularmente preferible representa grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene 5 a 8 átomos de carbono. R⁴ y R⁵ representan preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono, y de forma particularmente preferible representan grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 5 a 8 átomos de carbono. El NR⁴R⁵ formado cuando R⁴ y R⁵ se unen entre ellos es preferiblemente un grupo perhidroquinolino o un grupo perhidroisoquinolino. R⁶ representa preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y de forma particularmente preferible representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

40 Ejemplos del compuesto organosilíceo mostrado por la fórmula general (3) en la que r es 0 incluyen fenilalkoxisilanos como feniltrimetoxisilano, alquilalcoxisilanos como t-butilmetildimetoxisilano y t-butiletildimetoxisilano, fenilalquilalkoxisilanos como fenilmetildimetoxisilano, cicloalquilalkoxisilanos como dicitohexildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano, dicitopentildietoxisilano y ciclohexilciclopentildimetoxisilano, y cicloalquilalquilalkoxisilanos como ciclohexilmetildimetoxisilano. Ejemplos del compuesto organosilíceo mostrado por la fórmula general (3) en la que r es un número entero de 1 a 4 incluyen (alquilamino)alcoxisilanos como isopropilaminotrimetoxisilano, t-butilaminotrimetoxisilano, ciclopentilaminotrimetoxisilano, ciclohexilaminotrimetoxisilano, diisopropilaminodimetoxisilano, di-t-butilaminodimetoxisilano, dicitopentilaminodimetoxisilano, dicitohexilaminodimetoxisilano, di-t-butilaminoetilaminometoxisilano y dicitopentilaminoetilaminometoxisilano, alquil(alquilamino)alcoxisilanos como isopropilisopropilaminodimetoxisilano, t-butil-t-butilaminodimetoxisilano, ciclopentilciclopentilaminodimetoxisilano, ciclohexilciclohexilaminodimetoxisilano, isopropilisopropilaminoetilaminometoxisilano, t-butil-t-butilaminoetilaminometoxisilano, ciclopentilciclopentilaminoetilaminometoxisilano, ciclohexilciclohexilaminoetilaminometoxisilano,

diisopropilaminoetilaminometoxisilano, di-t-butiletilaminometoxisilano, diciclopentiletilaminometoxisilano y ciclohexilmetiletilaminometoxisilano, alquil(alquilamino)silanos como trietiletilaminosilano, triisopropiletilaminosilano, diisopropildietilaminosilano, di-t-butildietilaminosilano, t-butilmetildietilaminosilano, t-butiletildietilaminosilano, diciclopentildietilaminosilano, ciclohexilmetildietilaminosilano, t-butiletilaminodietilaminosilano, 5 ciclopentiletilaminodietilaminosilano y ciclohexiletalaminodietilaminosilano, alquilaminosilanos como tetraquis(isopropilamino)silano, tetraquis(t-butilamino)silano, tetraquis(ciclopentilamino)silano y tetraquis(ciclohexilamino)silano.

Estos compuestos organosilíceos (C) se pueden utilizar bien individualmente o bien en combinación. Estos compuestos externos dadores de electrones se pueden utilizar bien individualmente o bien en combinación.

10 Un procedimiento para producir un polímero de olefina según una realización de la invención incluye someter una olefina a homopolimerización, copolimerización al azar, o copolimerización de bloques en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención. Ejemplos de la olefina incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclohexano y similares. Estas olefinas se pueden utilizar bien individualmente o en combinación. Entre éstas, son preferibles etileno, propileno y 1-buteno, y es particularmente 15 preferible el propileno. El propileno se puede copolimerizar con otra olefina. Por ejemplo, el propileno puede copolimerizarse con etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno o vinilciclohexano. Estas olefinas se pueden utilizar bien individualmente o en combinación. Entre éstas, son preferibles etileno y 1-buteno. El propileno se puede copolimerizar típicamente con otra olefina por copolimerización al azar que polimeriza propileno y una pequeña cantidad de etileno, o por copolimerización de bloques de propileno-etileno que polimeriza propileno en una 20 primera etapa (primer depósito de polimerización), y copolimeriza propileno y etileno en una segunda etapa (segundo depósito de polimerización) o en múltiples etapas (depósito de polimerización en múltiples etapas). El catalizador según una realización de la invención que incluye los componentes (A), (B) y (C) es también eficaz en la copolimerización al azar y en la copolimerización de bloques con el fin de mejorar la actividad, la estereorregularidad, y/o la respuesta de hidrógeno. También éstas, son posibles lograr un excelente rendimiento de la copolimerización, y mejora las propiedades del copolímero resultante. Al sistema de polimerización puede añadirse 25 un alcohol con el fin de evitar la formación de gel en el producto final cuando se cambia de la homopolimerización de propileno a una copolimerización de bloques. Ejemplos específicos del alcohol incluyen alcohol etílico, alcohol isopropílico y similares. El alcohol se utiliza en una cantidad de 0,01 a 10 mol y, preferiblemente, de 0,1 a 2 mol, basado en 1 mol del componente (B).

30 Los componentes pueden ser utilizados en una proporción arbitraria en la medida en que los resultados de la invención no se vean afectados negativamente. El componente (B) se utiliza normalmente en una cantidad de 1 a 2.000 mol, y preferiblemente de 50 a 1.000 mol, basado en 1 mol del átomo de titanio en el componente (A). El componente (C) se utiliza en una cantidad de 0,002 a 10 mol, preferiblemente de 0,01 a 2 mol, y de forma particularmente preferible de 0,1 a 0,5 mol, basado en 1 mol del componente (B).

35 Los componentes pueden hacerse entrar en contacto entre ellos en un orden arbitrario. Es preferible añadir el compuesto organoaluminico (B) al sistema de polimerización, después hacer que el componente (C) entre en contacto con el compuesto organoaluminico (B), y después hacer que el componente catalítico sólido (A) entre en contacto con la mezcla.

40 El procedimiento de polimerización según una realización de la invención se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un disolvente orgánico. El monómero de olefina como propileno puede ser utilizado en un estado gaseoso o en un estado líquido. La temperatura de polimerización es normalmente de 200 °C o menos, y preferiblemente de 100 °C o menos, y la presión de polimerización es normalmente de 10 MPa o menos, y preferiblemente 6 MPa o menos. Puede utilizarse un procedimiento de polimerización en continuo o un procedimiento de polimerización por lotes. La reacción de polimerización se puede realizar en una etapa o en 45 múltiples etapas.

Al polimerizar la olefina utilizando un catalizador que incluye el componente (A) y el componente (B) y el componente (C) (en adelante, puede denominarse "polimerización principal"), es preferible realizar una polimerización preliminar antes de la polimerización principal con el fin de mejorar adicionalmente la actividad catalítica, la estereorregularidad y las propiedades de las partículas resultantes. Para la polimerización preliminar 50 puede utilizarse la olefina sometida a la polimerización principal o un monómero como estireno.. Específicamente, el componente (A) es obligado a entrar en contacto con el componente (B) o con el componente (C) en presencia de la olefina para polimerizar de forma preliminar 0,1 a 100 g de una poliolefina por g del componente (A), se hace entrar en contacto con el componente (B) y/o con el componente (C) para formar un catalizador.

55 Cada componente y el monómero pueden ser obligados a entrar en contacto entre ellos en un orden arbitrario durante la polimerización preliminar. Es preferible añadir el componente (B) al sistema de polimerización preliminar en una atmósfera de gas inerte o en una atmósfera de gas (p. ej., propileno), después se hace que el componente (A) entre en contacto con el componente (B), y después se hace que la olefina (por ejemplo, propileno) y/o una o mas de otras olefinas entren en contacto con la mezcla. La temperatura de polimerización preliminar no está particularmente limitada, pero preferiblemente es de -10 a 70 °C, y más preferiblemente de 0 °C a 50 °C.

EJEMPLOS

La Invención se describe adicionalmente a continuación por medio de ejemplos. Debe tenerse en cuenta que la invención no se limita a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

5 Producción de componente sólido

Un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador, en el que se había reemplazado la atmósfera interna suficientemente con gas nitrógeno, se cargó con 20 g de dietoximagnesio y 100 ml de tolueno para preparar una suspensión. La suspensión se añadió a un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador, del que se había reemplazado la atmósfera interna suficientemente con gas nitrógeno, que se cargó con una solución de 40 ml de tolueno y 60 ml de tetracloruro de titanio para obtener una suspensión. La suspensión se hizo reaccionar a 6 °C durante 1 hora. Después de la adición de 6 ml de ftalato de di-n-butilo, la mezcla se calentó a 105 °C, y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. Después de finalizar la reacción, el producto se lavó cuatro veces con 200 ml de tolueno (100 °C) para obtener un componente sólido (A1). El contenido de titanio en el componente sólido era de 3,3 % en peso. El contenido de titanio en el componente sólido se midió por el siguiente procedimiento.

15 Medida del contenido de titanio en el componente sólido

Se pusieron 3 g de la muestra sólida en un matraz de valoración de 100 ml en atmósfera de nitrógeno. La presión fue reducida a 2,67 Pa (0,02 torr) o menos a 60 °C durante 3 horas. El componente disolvente orgánico se eliminó por completo de la muestra sólida para obtener una muestra medida (Y). El contenido de titanio (X) se midió según JIS M 8311-1997 (procedimiento de valoración de oxidación-reducción), y el contenido de titanio en la muestra sólida se calculó mediante la siguiente expresión.

$$\text{Contenido en titanio (\% en peso) en la muestra sólida} = (X(g)/Y(g)) \times 100$$

Producción de componente catalítico sólido (A)

Un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador, en el que se había reemplazado la atmósfera interna suficientemente con gas nitrógeno, se cargó con 20 g del componente sólido (A1) y 80 ml de heptano. La mezcla se agitó después para preparar una suspensión. Después de la adición de 120 ml de una solución de heptano (temperatura ambiente) que contenía 2 ml de tetracloruro de titanio, la mezcla se calentó a 100 °C, se agitó durante 5 minutos, y se dejó reposar. Después, se eliminó el líquido sobrenadante (operación de primer contacto). Después de la adición de 120 ml de una solución de heptano (temperatura ambiente) que contenía 2 ml de tetracloruro de titanio, la mezcla se agitó a 100 °C durante 5 minutos, y se dejó reposar. Después, se eliminó el líquido sobrenadante (operación de segundo contacto). Después, la operación del contacto se repitió tres veces. Después, el producto se filtró, y se secó para obtener un componente catalítico sólido en polvo (A). El contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) era de 3,9 % en peso. Específicamente, el contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) aumentó en un 0,6 % en peso (3,9-3,3 % en peso) al realizar la etapa de post-contacto del componente (d). Si el siguiente procedimiento de lavado era apropiado o no para la determinación cuantitativa del compuesto de titanio (tetracloruro de titanio) se determinó como se describe a continuación. La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 1,3 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad de compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

Determinación cuantitativa de compuesto de titanio arrastrado por lavado

Un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador, en el que se había reemplazado la atmósfera interna suficientemente con gas nitrógeno, se cargó con 10 g del componente catalítico sólido (A). Después de la adición de 100 ml de heptano (40 °C), la mezcla se agitó a 40 °C y 200 rpm durante 5 minutos. La mezcla se filtró después para obtener el componente catalítico sólido lavado (A). La operación de lavado se repitió siete veces (en total se realizaron ocho operaciones de lavado). El agitador incluía un eje de agitación dispuesto en el centro del matraz de fondo redondo, y una cuchilla de agitación unida al eje de agitación. La cuchilla de agitación tenía una forma semicircular, y tenía una anchura de 60 mm, una altura de 19 mm, y un espesor de 4 mm. Como cuchilla de agitación se utilizó una cuchilla de agitación de fluororresina "F-4022-3" (fabricada por Flon Industry Co., Ltd.). El contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) después de lavar el componente catalítico sólido (A) ocho veces era de 3,3 % (es decir, la cantidad de titanio arrastrada por lavado era de 0,6 % en peso). Así, se confirmó que el procedimiento de lavado anterior es apropiado.

50 Producción de catalizador de polimerización y polimerización

Un autoclave de 2,0 l, equipado con un agitador, en el que se había reemplazado completamente la atmósfera interna con gas nitrógeno, se cargó con 1,32 mmol de trietilaluminio, 0,13 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano, y el componente sólido en una cantidad equivalente a 0,0026 mmol de átomos de titanio para obtener un catalizador de polimerización. Después de la adición de 1,5 l de gas hidrógeno y 1,4 l de propileno licuado, la polimerización preliminar se llevó a cabo a 20 °C durante 5 minutos. La mezcla se calentó después a 70 °C, y se polimerizó durante

1 hora. La actividad de polimerización por g del componente catalítico sólido, el contenido de insolubles en n-heptano en ebullición (HI) en el polímero, el caudal de la masa fundida (MFR) del polímero, la cantidad de polvo fino (tamaño de partícula: 44 ó 75 µm o menos), y el tamaño medio de partícula y la distribución del tamaño de partícula del polímero se muestran en la Tabla 1.

- 5 La actividad de polimerización por g del componente catalítico sólido se calculó mediante la siguiente expresión.

$$\text{Actividad de polimerización} = \text{polímero producido (g)/componente catalítico sólido (g)}$$

- 10 El contenido de insolubles en n-heptano (HI) (% en peso) en ebullición en el polímero se determinó mediante la extracción del polímero con n-heptano en ebullición durante 6 horas. El caudal de la masa fundida (MFR) del polímero se determinó según ASTM D1238. La cantidad del polvo fino (tamaño de partícula: 44 ó 75 µm o menos) se determinó colocando el polímero en un tamiz de malla 330 o de malla 200, añadiendo etanol al polímero, centrifugando la suspensión de etanol que pasaba a través del tamiz y las partículas contenidas al recoger sólidos (partículas), secando el sólido a presión reducida, y midiendo el peso del producto seco. La cantidad de polvo grueso (tamaño de partícula: 1.700 µm o más) se determinó de la misma manera descrita anteriormente utilizando un tamiz de malla 10. El tamaño medio de partícula y la distribución del tamaño de partícula del polímero se determinaron midiendo la distribución del tamaño de partícula según JIS K 0069, y calculando el tamaño de partícula correspondiente a un peso acumulado de 10 %, 50 % y 90 %.

Ejemplo 2

- 20 Se produjeron un componente catalítico sólido (A) y un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó una cantidad igual de ftalato de diisobutilo en lugar de ftalato de di-n-butilo. Los resultados se muestran en la Tabla 1. El contenido de titanio en el componente sólido era de 3,3 % en peso, y el contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) era de 3,9 % en peso (es decir, el contenido de titanio aumentó en un 0,6 % en peso). La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 1,3 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad de compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

25 Ejemplo 3

Producción de componente sólido

- 30 20 g de cloruro de magnesio anhidro, 100 ml de decano, y 80 g de alcohol 2-etilhexílico se calentaron a 135 °C durante 4 horas para obtener una solución homogénea. Después de la adición de 4,5 g de anhídrido ftálico, la mezcla se agitó a 135 °C durante 1 hora para disolver el anhídrido ftálico. La solución homogénea resultante se enfrió a temperatura ambiente. Se añadieron 30 ml de la solución homogénea gota a gota a 80 ml de tetracloruro de titanio (-20 °C) durante 45 minutos. La mezcla se calentó después a 110 °C durante 4 horas, seguido de la adición de 14 ml de ftalato de diisobutilo. Después, la mezcla se agitó a 110 °C durante 2 horas. Después, la mezcla se filtró. El sólido se lavó con decano para obtener un componente sólido. El contenido de titanio en el componente sólido era de 3,0 % en peso.

35 Producción de componente catalítico sólido (A)

- 40 Se fabricaron un componente catalítico sólido (A) y un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido resultante. Los resultados se muestran en la Tabla 1. El contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) era de 3,4 % en peso. Específicamente, el contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) aumentó en 0,4 % en peso (3,4-3,0 % en peso) al realizar la etapa de post-contacto del componente (d). Si el procedimiento de lavado anterior es apropiado o no para la determinación cuantitativa del compuesto de titanio se determinó de la misma manera que en el Ejemplo 1. La cantidad de compuesto de titanio arrastrado por lavado era de 0,4 % en peso. La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 1,5 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad del compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

45 Ejemplo 4

- 50 Se produjo un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó una solución de heptano que contenía 20 ml de tetracloruro de titanio en lugar de la solución de heptano que contenía 2 ml de tetracloruro de titanio cuando es producido el componente catalítico sólido (A). Los resultados se muestran en la Tabla 1. El contenido de titanio en el componente sólido era de 3,3 % en peso. El contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) era de 5,5 % en peso (es decir, el contenido de titanio aumentó en un 2,2 % en peso). La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 13,2 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad de compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

Ejemplo 5

Se produjo un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó una solución de heptano que contenía 0,2 ml de tetracloruro de titanio en lugar de la solución de heptano que contenía 2 ml de tetracloruro de titanio cuando es producido el componente catalítico sólido (A). Los resultados se muestran en la Tabla 1. El contenido de titanio en el componente sólido era de 3,3 % en peso. El contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) era de 3,7 % en peso (es decir, el contenido de titanio aumentó en un 0,4 % en peso). La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 0,1 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad de compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

10 Ejemplo Comparativo 1

Producción del componente catalítico sólido

Un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador, del que se había reemplazado la atmósfera interna suficientemente con gas nitrógeno, se cargó con 20 g de dietoximagnesio y 100 ml de tolueno para preparar una suspensión. La suspensión se añadió a un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador, del que se había reemplazado la atmósfera interna suficientemente con gas nitrógeno, que se cargó con una solución de 40 ml de tolueno y 60 ml de tetracloruro de titanio para obtener una suspensión. La suspensión se hizo reaccionar a 6 °C durante 1 hora. Después de la adición de 6 ml de ftalato de di-n-butilo, la mezcla se calentó a 105 °C, y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. Después de finalizar la reacción, el producto se lavó cuatro veces con 200 ml de tolueno (100 °C). Después de la adición de 80 ml de tolueno y 20 ml de tetracloruro de titanio, la mezcla se agitó (reaccionó) a 100 °C durante 0,5 horas. El producto se lavó cuatro veces con 150 ml de heptano (40 °C), se filtró, y se secó para obtener un componente catalítico sólido en polvo. El contenido de titanio en el componente catalítico sólido era de 2,9 % en peso.

Determinación cuantitativa de tetracloruro de titanio

El contenido de tetracloruro de titanio se determinó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalítico sólido obtenido como se describe anteriormente en lugar del componente catalítico sólido (A). El contenido de titanio en la composición catalítica sólida después de realizar ocho veces la operación de lavado era 2,9 % en peso. Específicamente, el aumento del contenido de titanio era de 0 % en peso.

Producción de catalizador de polimerización y polimerización

Los experimentos se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalítico sólido obtenido como se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 2

Se produjo un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó una solución de heptano que contenía 0,1 ml de tetracloruro de titanio en lugar de la solución de heptano que contenía 2 ml de tetracloruro de titanio cuando es producido el componente catalítico sólido (A). Los resultados se muestran en la Tabla 2. El contenido de titanio en el componente sólido era de 3,3 % en peso. El contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) era de 3,4 % en peso (es decir, el contenido de titanio aumentó en un 0,1 % en peso). La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 0,05 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad de compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

40 Ejemplo comparativo 3

Se produjo un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó una solución de heptano que contenía 26 ml de tetracloruro de titanio en lugar de la solución de heptano que contenía 2 ml de tetracloruro de titanio cuando es producido el componente catalítico sólido (A). Los resultados se muestran en la Tabla 2. El contenido de titanio en el componente sólido era de 3,3 % en peso. El contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) era de 6,0 % en peso (es decir, el contenido de titanio aumentó en un 2,7 % en peso). La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 17 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad de compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

TABLA 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Actividad de la polimerización (g-PP/g-cat.)	53.700	49.500	50.400	47.800	45.500
HI (% en peso)	98,2	98,6	98,3	98,3	98,1
MFR (g /10 min)	7,7	9,4	8,2	8,5	9,5
Polvo fino (45 µm o menos) (% en peso)	0,1	0*	0,2	0,3	0,3
Polvo fino (75 µm o menos) (% en peso)	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4
Polvo grueso (1.700 µm o más) (% en peso)	4,3	3,1	3,2	4,1	4,5
Tamaño medio de partícula del polímero sólido (µm)	1.260	1.220	1.230	1.270	1.310
Distribución del tamaño de partícula [(D90-D10)/D50]	0,5	0,5	0,6	0,8	0,8

0*: Igual o menor que el límite inferior de la medida

TABLA 2

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Actividad de la polimerización (g-PP/g-cat.)	46.200	38.400	45.100
HI (% en peso)	98,5	97,6	98,1
MFR (g /10 min)	6,8	14	7,5
Polvo fino (45 µm o menos) (% en peso)	0,7	0,9	0,8
Polvo fino (75 µm o menos) (% en peso)	1,5	1,2	1,9
Polvo grueso (1.700 µm o más) (% en peso)	7,2	3,2	8,2
Tamaño medio de partícula del polímero sólido (µm)	1.250	1.100	1.320
Distribución del tamaño de partícula [(D90-D10)/D50]	1,5	1,2	1,7

5

Ejemplo 6

Se produjeron un componente sólido, un componente catalítico sólido (A) y un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó una cantidad igual de malonato de dietildiisobutilo en lugar de ftalato de n-butilo. Los resultados se muestran en la Tabla 3. El contenido de titanio en el componente sólido y en el componente catalítico sólido (A) era de 4,2 % en peso y de 5,0 % en peso, respectivamente (es decir, el contenido de titanio aumentó en 0,8 % en peso). La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 1,3 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad de compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

10

Ejemplo 7

Se produjeron un componente sólido, un componente catalítico sólido (A), y un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó una cantidad igual de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano en lugar de ftalato de di-n-butilo. Los resultados se muestran en la Tabla 3. El contenido de titanio en el componente sólido y en el componente catalítico sólido (A) era de 3,9 % en peso y 4,6 % en peso, respectivamente (es decir, el contenido de titanio aumentó en 0,7 % en peso). La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 1,3 veces (relación molar de átomos de titanio) la

20

cantidad de compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

Ejemplo 8

Se produjeron un componente sólido, un componente catalítico sólido (A), y un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó una cantidad igual de 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo en lugar de ftalato de di-n-butilo. Los resultados se muestran en la Tabla 3. El contenido de titanio en el componente sólido y en el componente catalítico sólido (A) era de de 3,7 % en peso y 4,3 % en peso, respectivamente (es decir, el contenido de titanio aumentó en 0,6 % en peso). La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 1,3 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad de compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

10 Ejemplo 9

Se produjeron Un componente catalítico sólido (A) y un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la mezcla del componente sólido (A1) y solución de heptano se agitó a 50 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 3. El contenido de titanio en el componente sólido (A1) era de 3,3 % en peso, y el contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) era de 3,7 % en peso (es decir, el contenido de titanio aumentó en 0,4 % en peso). La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 1,3 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad de compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

Ejemplo Comparativo 4

Se produjeron un componente catalítico sólido (A) y un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la mezcla del componente sólido (A1) y solución de heptano se agitó a temperatura ambiente (23 °C). Los resultados se muestran en la Tabla 3. El contenido de titanio en el componente sólido (A1) era de 3,3 % en peso, y el contenido de titanio en el componente catalítico sólido (A) era de 3,4 % en peso (es decir, el contenido de titanio aumentó en 0,1 % en peso). La cantidad de tetracloruro de titanio contenido en la solución de heptano era 1,3 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad de compuesto de titanio contenido en el componente sólido.

TABLA 3

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo Comparativo 4
Actividad de la polimerización (g-PP/g-cat.)	50.300	47.500	45.800	40.700	20.000
HI (% en peso)	97,4	98,8	98,1	98,3	98,0
MFR (g /10 min)	29	14	6,7	8,6	15
Polvo fino (45 µm o menos) (% en peso)	0*	0,1	0*	0,1	0,1
Polvo fino (75 µm o menos) (% en peso)	0,1	0,3	0,2	0,3	0,4
Polvo grueso (1.700 µm o más) (% en peso)	1,5	4,1	4,2	4,5	0
Tamaño medio de partícula del polímero sólido (µm)	1.130	1.270	1.250	1.270	930
Distribución del tamaño de partícula [(D90-D10)/D50]	0,3	0,4	0,4	0,8	0,6

0*: Igual o menor que el límite inferior de la medida

Como se desprende de los resultados mostrados en las Tablas 1 a 3, mediante la polimerización de propileno utilizando el componente catalítico sólido producido por el procedimiento según una realización de la invención puede obtenerse, con elevado rendimiento, un polímero que tiene elevada estereorregularidad y una estrecha distribución del tamaño de partícula, al tiempo que suprime la producción de un polvo fino.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

Al polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas preparado según una realización de la invención, puede obtenerse, con un elevado rendimiento, un polímero que tiene una elevada

estereorregularidad y una estrecha distribución del tamaño de partícula al tiempo que suprime la producción de un polvo fino en comparación con el caso de la utilizar un catalizador de la técnica relacionada.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un componente catalítico sólido (A) para la polimerización de olefinas, comprendiendo el procedimiento obligar a que un componente sólido (A1) obtenido al hacer que un compuesto de magnesio (a), un compuesto de haluro de titanio (b) y un compuesto dador de electrones (c) entren en contacto entre ellos, a entrar en contacto con un disolvente orgánico inerte que incluye un compuesto de titanio (d) en una cantidad de 0,1 a 15 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad del compuesto de titanio incluido en el componente sólido (A1) de manera que el compuesto de titanio (d) queda en la superficie o en el interior del componente sólido (A1), y secando la mezcla para obtener un polvo
2. Un procedimiento de producción de un componente catalítico sólido (A) para la polimerización de olefinas, comprendiendo el procedimiento agitar una mezcla de una suspensión (X) preparada por suspensión de un componente sólido (A1) obtenido al hacer que un compuesto de magnesio (a), un compuesto de haluro de titanio (b) y un compuesto dador de electrones (c) entren en contacto entre ellos, en un disolvente orgánico, y en un disolvente orgánico inerte (Y) que incluye un compuesto de titanio (d) en una cantidad de 0,1 a 15 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad del compuesto de titanio incluido en el componente sólido (A1), de 40 °C a 110 °C durante 2 a 10 minutos, dejando que la mezcla repose, y retirando el líquido sobrenadante para obtener un compuesto sólido (A2).
3. El procedimiento según la reivindicación 2, que comprende además agitar una mezcla de componente sólido (A2) y un disolvente orgánico inerte (Y) que incluye el compuesto de titanio (d) en una cantidad de 0,1 a 15 veces (relación molar de átomos de titanio) la cantidad de compuesto de titanio incluida en el componente sólido (A1), de 40 °C a 110 °C durante 2 a 10 minutos, dejando que la mezcla repose, y retirando el líquido sobrenadante para obtener un componente sólido (A3).
4. El procedimiento según la reivindicación 3, en donde el componente sólido y el disolvente orgánico inerte (Y) que incluye el compuesto de titanio (d) son obligados a entrar en contacto entre ellos de 2 a 8 veces.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto de titanio (d) es tetracloruro de titanio.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el disolvente orgánico inerte es un disolvente de hidrocarburo alifático.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que produce adicionalmente un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el componente catalítico sólido (A), un compuesto organoaluminico (B) mostrado por la siguiente fórmula general (1), y un compuesto externo dador de electrones (C),



en donde R¹ representa un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, Q representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p es un número entero que es mayor que 0 y 3 o menor.

FIG. 1

