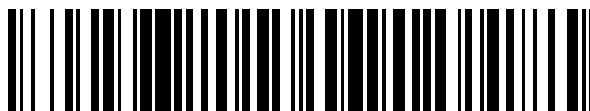


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 431**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2002 E 09166340 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2113520**

54 Título: **Componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas, catalizador para polimerización de olefinas y proceso para producir un polímero de olefina**

30 Prioridad:

01.11.2001 JP 2001336660

01.11.2001 JP 2001336661

01.11.2001 JP 2001336662

01.11.2001 JP 2001336663

10.05.2002 JP 2002135228

10.05.2002 JP 2002135229

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.02.2016

73 Titular/es:

IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (100.0%)

1-1 MARUNOUCHI 3-CHOME

CHIYODA-KU TOKYO, JP

72 Inventor/es:

TANASE, SHOJIRO y

SADASHIMA, TAKANORI

74 Agente/Representante:

URÍZAR ANASAGASTI, Jesús María

ES 2 558 431 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

Componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas, catalizador para polimerización de olefinas y proceso para producir un polímero de olefina

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas para producir un homopolímero o copolímero de alfa-olefina, a un catalizador para la polimerización de olefinas y a un proceso para producir un polímero de olefina.

10

Antecedentes en la técnica

Generalmente, un polímero de olefina se produce mediante polimerización en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que contiene un compuesto de titanio y un compuesto de aluminio orgánico. Por ejemplo, en la producción de polipropileno que es un polímero de olefina, se obtiene polipropileno isotáctico principalmente en presencia de un catalizador que contiene un componente de catalizador sólido formado principalmente a partir de titanio, magnesio, cloro y un compuesto donador de electrones y que contiene un compuesto de aluminio orgánico como componente cocatalizador y un compuesto de organosilicio que tiene un grupo alcoxi como mejorador de la estereorregularidad. En la actualidad se han realizado intentos para obtener una mejora en la actividad catalítica durante la polimerización, una mejora en la estereorregularidad del polímero de olefina, una mejora en la forma del polvo de polímero para la producción estable de polímero de olefina y una reducción del CI residual en el polímero.

15

20

Cuando el CI residual anterior en un polímero es grande en cantidad, por ejemplo, el CI corroe el molde para el moldeado por inyección, el polímero absorbe agua durante la producción de una película orientada biaxialmente o su giro para causar formación de espuma, o se forma materia extraña que contiene aditivo, que hace difícil el moldeado a alta velocidad, de modo que es un gran problema disminuir la cantidad de CI residual en un polímero.

25

Como medio para superar el problema del CI residual en un polímero, en primer lugar, es práctica general emplear un método en el que se mejora la actividad del catalizador. En segundo lugar, también es práctica general emplear un método en el que se permite que un material no orgánico tal como sílice soporte un compuesto de magnesio para disminuir básicamente el contenido de cloruro de magnesio, es decir, el contenido de CI en el catalizador.

30

Por ejemplo, se conoce un método en el que se ponen en contacto sílice, butil octil magnesio y cloruro de hidrógeno gaseoso para formar un soporte de sílice que soporta cloruro de magnesio, el soporte preparado de ese modo se trata con un alcohol y a continuación se permite que el soporte porte tetracloruro de titanio y un compuesto donador de electrones (documento de Patente JP-A-63-280707) o un método en el que una mezcla de tetracloruro de silicio con tricloruro de silano se pone en contacto con un producto preparado poniendo en contacto sílice y butil octil magnesio y, a continuación, la mezcla resultante se lava con un disolvente inerte para formar un soporte de sílice que soporta cloruro de magnesio, y el soporte preparado de ese modo se trata con un alcohol y a continuación se permite que porte tetracloruro del titanio y un compuesto donador de electrones (documento de Publicación de Memoria Descriptiva Japonesa con número 4-506833 de Solicitud PCT).

35

40

Además, también se conoce un método en el que se ponen en contacto sílice, butil etil magnesio y etanol para formar un soporte de sílice que soporta etóxido de magnesio, el soporte formado de ese modo se hace reaccionar con tetracloruro de silicio y a continuación se lava con heptano, y el soporte preparado de ese modo se hace reaccionar además con un compuesto donador de electrones a 50 °C y con tetracloruro de titanio a 90 °C una vez cada uno (documento de Patente JP-A-61-174206), un método en el que se impregna sílice con una mezcla de cloruro de magnesio con butanol para formar un soporte de sílice que soporta un complejo de butanol de cloruro de magnesio y se permite que el soporte de sílice porte tetracloruro de titanio y un compuesto donador de electrones (documento de Patente JP-A-63-168413), o un método en el que se permite que sílice tratada previamente con trimetil clorosilano porte dietoximagnesio y a continuación se permite que porte tetracloruro de titanio y un compuesto donador de electrones (documento de Patente JP-B-7-17695).

45

50

Sin embargo, aunque los polímeros de olefina obtenidos mediante los métodos anteriores tienen ciertos rendimientos, particularmente, los métodos anteriores o los polímeros de olefina no son completamente satisfactorios en actividad de polimerización, estereorregularidad, CI residual, y similares.

55

Por otra parte, como método para mejorar la morfología de los polímeros de olefina incluyendo el diámetro de particular y la forma, el documento de Patente JP-A-58-000811 desvela un método en el que un compuesto de magnesio se disuelve una vez en un disolvente tal como un alcohol y al continuación se hace precipitar de nuevo y se usa el precipitado obtenido de ese modo.

60

Sin embargo, en el método anterior, es esencial llevar a cabo los procedimientos de soporte, disolución y precipitación del compuesto de magnesio, de modo que existen los defectos de que las etapas de los mismos son complicadas y que el catalizador tiene una mala estabilidad de rendimiento. Además, el método anterior también

65

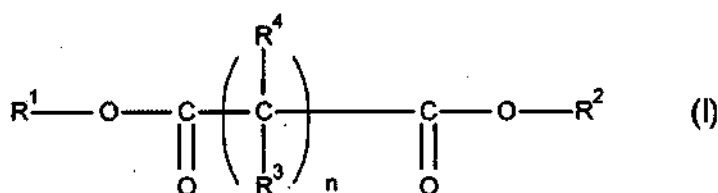
tiene otro defecto de que la actividad del catalizador durante la polimerización y la estereorregularidad del polímero de olefina no son suficientes.

5 Por lo tanto, como método para superar los defectos anteriores, el documento de Patente JP-A-2-02-413883 desvela un método en el que se usan magnesio metálico, un alcohol y una cantidad específica de un producto de reacción de halógeno como soporte para un catalizador, y el documento de Patente JP-B-07-025822 desvela un método de producción de un polímero de olefina en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que contiene un componente de catalizador sólido obtenido por adición de un éster de ácido orgánico a un producto de reacción de alcoximagnesio, un agente halogenante y alcoxitanio y además reacción de un haluro de titanio con la mezcla
10 resultante.

Además, se conoce un método de producción de un polímero de olefina en presencia de un componente de catalizador sólido obtenido por suspensión de dietoximagnesio en alquilbenceno, y reacción del dietoximagnesio con cantidades predeterminadas de tetracloruro de titanio y diéster de ácido ftálico a una temperatura de 80 °C o superior pero 120 °C o inferior, para obtener una sustancia sólida, lavado de la sustancia sólida con alquil benceno y reacción de la sustancia sólida con una cantidad predeterminada de tetracloruro de titanio en presencia de alquilbenceno (documento de Patente JP-A-64-69608).
15

Sin embargo, en estos métodos, la actividad catalítica durante la polimerización y la estereorregularidad de los polímeros de olefina aún no son suficientes.
20

Se describen componentes de catalizador sólidos para la polimerización de olefinas en el documento de Patente EP 1 396 503 A1 que es un documento bajo el Artículo 54(3) EPC. El componente de catalizador sólido comprende titanio, magnesio y un compuesto de fórmula general (1).
25



Se describe un proceso para la polimerización de 1-buteno en el documento de Patente EP 0 201 647 A1. Está presente un catalizador que está compuesto por un componente de catalizador que contiene titanio y halógeno como constituyentes esenciales y un compuesto organometálico. Se describe otro catalizador de polimerización de olefinas en el documento de Patente EP 1 108 730 A1. Un primer componente del catalizador es un componente de catalizador sólido que se prepara poniendo en contacto entre sí un compuesto de magnesio con un índice de distribución de tamaño de partícula (P) específico, un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones. Los componentes adicionales son un compuesto organometálico y un compuesto donador de electrones.
30
35

El catalizador de polimerización de olefinas que se describe en el documento de Patente US 4.497.905 A se obtiene por halogenación de un compuesto de magnesio de fórmula MgR^1R^2 en la que R^1 es un alcóxido o grupo arilóxido y R^2 es tal grupo o halógeno, con un haluro de titanio tetravalente en presencia de halohidrocarbano, y puesta en contacto del producto halogenado con cloruro de titanio y un compuesto de titanio tetravalente.
40

Se describen otros componentes de catalizador sólidos y catalizadores para la polimerización de olefinas en los documentos de Patente EP 0 297 163 A1 y EP 0 459 009 A2.

Además, el documento de Patente JP-A-11-269218 desvela un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, obtenido al poner en contacto entre sí un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio en presencia de un compuesto donador de electrones a una temperatura de 120 °C o superior pero 150 °C o inferior y a continuación lavar la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior pero 150 °C o inferior. Se producen los efectos de que se suprime la disminución en la actividad catalítica con el paso del tiempo durante la polimerización y que se mejora la estereorregularidad del polímero de olefina.
45

Sin embargo, dado que la actividad de polimerización del catalizador anterior no es necesariamente completamente satisfactoria, el catalizador necesita una mejora adicional en su actividad.
50

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que tiene una alta actividad de polimerización y que da un polímero de olefina excelente en estereorregularidad, Cl residual y el estado de polvo, un catalizador para la polimerización de olefinas y un proceso para producir un polímero de olefina.
55

Para conseguir el objetivo anterior, los presentes inventores ha realizado estudios concienzudos y como resultado

han descubierto que se puede obtener un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, del que se disminuye considerablemente el contenido de grupo alcoxi residual, mediante un método de producción específico, y que los problemas anteriores se pueden superar de ese modo. La presente invención se completó en consecuencia.

5

Divulgación de la invención

[A4] Componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas

10 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que es un producto de reacción obtenido por reacción de los siguientes compuestos (a4) y (b4) o los siguientes compuestos (a4), (b4) y (c4) en presencia de un disolvente de hidrocarburo aromático a una temperatura de 120 °C o superior pero 150 °C o inferior, lavado de la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior pero 150 °C o inferior haciendo reaccionar además el siguiente compuesto de

15 titanio que contiene halógeno (a4) al menos una vez (por ejemplo, una vez, dos veces, etc.) a una temperatura de 120 °C o superior pero 150 °C o inferior y lavando la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior pero 150 °C o inferior en el que la proporción molar (RO/Ti) de los grupos alcoxi residuales (RO) con respecto al titanio soportado (Ti) es 0,15 o inferior,

20

- (a4) un compuesto de titanio que contiene halógeno,
- (b4) un compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi,
- (c4) un compuesto donador de electrones.

25 Cuando la proporción molar (RO/Ti) se ajusta a 0,15 o menos, se puede preparar un componente de catalizador sólido que tiene una alta actividad de polimerización y que es capaz de dar un polímero de olefina excelente en forma de polvo.

30 En la preparación del componente de catalizador sólido de la presente invención, el compuesto donador de electrones (c4) se usa según sea necesario. El componente de catalizador sólido obtenido sin el compuesto donador de electrones (c4) es particularmente adecuado como catalizador para la producción de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y tiene una alta actividad de polimerización.

35 Además, el compuesto (b4) es un compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi obtenido haciendo reaccionar el magnesio metálico, un alcohol y un halógeno y/o un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos gramo, por mol del magnesio metálico anterior, de átomos de halógeno.

40 En este caso, cuando la cantidad del halógeno y/o del compuesto que contiene halógeno para su uso en la preparación del compuesto (b4) es menor que la cantidad anterior, el compuesto (b4) puede tener diámetros de partícula elevados y amplios, y el grado de halogenación del compuesto (b4) con el compuesto (a4) puede verse disminuido, y la eficacia de extracción del alcoxitanio adsorbido en el compuesto (b4) puede verse disminuida.

45 El uso del compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) anterior puede mejorar la morfología de un polímero de olefina. El compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) preparado anteriormente es casi esférico y no requiere procedimientos de clasificación.

50 Mediante el método de preparación anterior, presumiblemente, se promueve la halogenación del compuesto (b4) con el compuesto (a4), y el compuesto de alcoxitanio, etc., que se supone que se forma como producto secundario, se va a extraer fácilmente de la superficie del sólido que constituye el componente de catalizador sólido.

50

[Catalizador para la polimerización de olefinas]

De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona un catalizador para la polimerización de olefinas, que contiene los siguientes componentes [A] y [B] o los siguientes componentes [A], [B] y [C].

55

- [A] el componente de catalizador sólido [A4] anterior para la polimerización de olefinas,
- [B] un compuesto de aluminio orgánico,
- [C] un compuesto donador de electrones.

60 El compuesto donador de electrones [C] se incorpora según sea necesario. Cuando se incorpora este compuesto, en ocasiones se puede mejorar la estereorregularidad del polímero de olefina y/o en ocasiones se puede mejorar la actividad de polimerización del catalizador.

65

[Proceso para producir polímeros de olefina]

De acuerdo con otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un proceso para producir un

polímero de olefina, que comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador anterior para la polimerización de olefinas.

Breve descripción de las figuras.

5 La Figura 1 es una figura esquemática que muestra el catalizador para la polimerización de olefinas, proporcionado por la presente invención, y un proceso para producir un polímero de olefina.

Realizaciones preferentes de la invención

10 Los componentes de catalizador, los métodos de preparación del mismo, y los procesos de polimerización, y similares, de la presente invención se explicarán a continuación en el presente documento. Las realizaciones mostradas a continuación el presente documento son realizaciones preferentes, y la presente invención no queda limitada por ellas siempre que se satisfagan los requisitos de las reivindicaciones.

15 1. Componentes de catalizador

[A4] componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas

20 (a4) Compuesto de titanio que comprende halógeno

El compuesto de titanio que contiene halógeno se puede seleccionar preferentemente entre los compuestos representados por la siguiente fórmula general (II).



30 En la fórmula general (II) anterior, X² es un átomo de halógeno, y el átomo de halógeno es preferentemente un átomo de cloro o bromo, de forma particularmente preferente un átomo de cloro. R² es un grupo hidrocarburo, y puede ser un grupo saturado o un grupo insaturado. Puede ser lineal o ramificado, o puede ser cíclico, y puede contener un heteroátomo tal como azufre, nitrógeno, oxígeno, silicio o fósforo. De estos, R² es preferentemente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, de forma particularmente preferente un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo arilo o un grupo aralquilo. R² es de forma particularmente preferente un grupo alquilo lineal o ramificado. Cuando está presente una pluralidad de grupos como OR², uno de estos puede ser igual, o diferente, que el otro o cada uno de los demás. Algunos ejemplos específicos de R² incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, alilo, butenilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, fenilo, toliilo, bencilo y fenetilo. Y, p es un número entero de 1 a 4.

40 Algunos ejemplos específicos de los compuestos de titanio que contiene halógeno de la fórmula general (II) anterior incluyen tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio; trihaluros de alcoxítanio tales como tricloruro de metoxítanio, tricloruro de etoxítanio, tricloruro de propoxítanio, tricloruro de n-butoxítanio y tribromuro de etoxítanio; dihaluros de dialcoxítanio tales como dicloruro de dimetoxítanio, dicloruro de dietoxítanio, dicloruro de diisopropoxítanio, dicloruro de di-n-propoxítanio y dibromuro de dietoxítanio; y monohaluros de trialcóxítanio tales como cloruro de trimetoxítanio, cloruro de trietoxítanio, cloruro de triisopropoxítanio, cloruro de tri-n-propoxítanio y cloruro de tri-n-butoxítanio. De estos, son preferentes los compuestos de titanio altamente halogenados, y el tetracloruro de titanio es particularmente preferente, en vista de la actividad de polimerización. Estos compuestos de titanio que contienen halógeno se pueden usar solos, o se pueden usar dos o más compuestos de estos en combinación.

50 (b4) Compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi

El compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi se puede seleccionar preferentemente entre los compuestos representados por la siguiente fórmula general (III).



60 En la fórmula general (III) anterior, R³ es un grupo hidrocarburo, y R⁴ es un grupo hidrocarburo o un átomo de halógeno. Cada uno de los grupos hidrocarburo representados por R³ y de los grupos hidrocarburo representados por R⁴ incluye un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo y un grupo aralquilo, y estos grupos hidrocarburo pueden ser iguales, o diferentes, entre sí. El átomo de halógeno representado por R⁴ incluye cloro, bromo, yodo y flúor. Y, q es un número entero de 1 a 2.

65 Algunos ejemplos específicos de compuestos de magnesio que contiene grupos alcoxi de la fórmula general (III) anterior incluyen compuestos de dialcoximagnesio tales como dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, dibutoximagnesio, dihexiloximagnesio, dioctoximagnesio, difenoximagnesio, dicitlohexiloximagnesio, dialiloximagnesio; compuestos de alcóxialquilmagnesio tales como etoxietilmagnesio, fenoximetilmagnesio etoxifenilmagnesio y ciclohexiloxifenilmagnesio, aliloxialquilmagnesio, alcóxialilmagnesio,

aliloxililmagnesio; haluros de alcoximagnesio tales como cloruro de butoximagnesio, cloruro de ciclohexiloximagnesio, cloruro de fenoximagnesio, cloruro de etoximagnesio, bromuro de etoximagnesio, bromuro de butoximagnesio y yoduro de etoximagnesio, y haluro de aliloximagnesio.

- 5 De estos, son preferentes los compuestos de dialcoximagnesio, y el dietoximagnesio es particularmente preferente, en vista de la actividad de polimerización y la estereorregularidad.

10 En vista de la actividad de polimerización del catalizador y de la forma en polvo y la estereorregularidad del polímero de olefina, el compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) se obtiene por reacción de magnesio metálico, un alcohol y un halógeno o un compuesto que contiene halógeno que contiene 0,0001 átomos gramo, por mol del magnesio metálico, de un halógeno.

15 El magnesio metálico anterior no es crítico con respecto a su forma, y similares. Por lo tanto, se puede usar magnesio metálico que tenga cualquier diámetro de partícula, por ejemplo, magnesio metálico que tenga forma granular, forma de cinta, o en polvo. Aunque el estado de la superficie del magnesio metálico no es crítico, es preferente magnesio metálico que tenga la superficie exenta de revestimiento de hidróxido de magnesio, o similar.

20 El alcohol se selecciona preferentemente entre alcoholes inferiores que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. El etanol es particularmente preferente, dado que el etanol sirve para dar un producto sólido que mejora considerablemente la exhibición de rendimientos catalíticos. Aunque la pureza y el contenido de agua del alcohol no son críticos. Sin embargo, cuando se usa un alcohol que tiene un gran contenido de agua, se forma hidróxido de magnesio sobre la superficie del magnesio metálico, de modo que es preferente usar un alcohol que tenga un contenido de agua de un 1 % o menos, y es particularmente preferente usar un alcohol que tenga un contenido de agua de 2000 ppm o menos. Además, para conseguir una mejor morfología, es preferente un contenido de agua menor, y generalmente el contenido de agua es deseablemente 200 ppm o menos.

El halógeno se selecciona entre cloro, bromo o yodo, y se usa de forma particularmente adecuada yodo.

30 Además, el átomo de halógeno del compuesto que contiene halógeno es preferentemente cloro, bromo o yodo. El compuesto que contiene halógeno es de forma particularmente preferente un compuesto metálico que contiene halógeno. Específicamente, el compuesto que contiene halógeno se puede seleccionar preferentemente entre $MgCl_2$, MgI_2 , $Mg(OEt)Cl$, $Mg(OEt)I$, $MgBr_2$, $CaCl_2$, $NaCl$ o KBr , etc. De estos, $MgCl_2$ es particularmente preferente. El estado, forma y tamaño de partícula de estos compuestos no se limitan, y se puede usar un compuesto que esté en cualquier estado y que tenga cualquier forma y cualquier tamaño de partícula. Por ejemplo, se puede usar una solución de tal compuesto en un disolvente de alcohol (por ejemplo, etanol).

40 La cantidad del alcohol por mol de magnesio metálico es preferentemente de 2 a 100 mol, de forma particularmente preferente de 5 a 50 mol. Cuando la cantidad del alcohol es demasiado grande, el rendimiento del compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) que tiene una excelente morfología puede disminuir en algunos casos. Cuando es demasiado pequeña, la agitación en un recipiente de reacción puede no proceder suavemente en algunos casos, aunque no se limita por la proporción molar.

45 La cantidad de halógeno como átomo de halógeno por mol de magnesio metálico es 0,0001 átomos gramo o más, preferentemente 0,0005 átomos gramo o más, más preferentemente 0,001 átomos gramo o más. Cuando la cantidad de halógeno es menos de 0,0001 átomos gramo, no existe ninguna diferencia de un caso en el que no se usa ningún halógeno como iniciador de reacción, y cuando el compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) obtenido de este modo se usa como soporte de catalizador, el catalizador puede tener una mala actividad catalítica o la morfología del polímero de olefina puede ser defectuosa, y similares.

50 La cantidad del compuesto que contiene halógeno, como átomo de halógeno en el compuesto que contiene halógeno por mol de magnesio metálico, es al menos 0,0001 átomos gramo o más, preferentemente 0,0005 átomos gramo o más, más preferentemente 0,001 átomos gramo o más. Cuando la cantidad anterior es menos de 0,0001 átomos gramo, no existe ninguna diferencia de un caso en el que no se usa ningún compuesto que contiene halógeno como iniciador de reacción, y cuando el compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) obtenido de este modo se usa como soporte del catalizador, el catalizador puede tener una mala actividad catalítica, o la morfología del polímero de olefina puede ser defectuosa, y similares.

60 En la presente invención, los halógenos o los compuestos que contienen halógeno se pueden usar solos cada uno, y se pueden usar en combinación dos o más halógenos o compuestos que contienen halógeno de estos. Además, el halógeno y el compuesto que contiene halógeno se pueden usar en combinación. Cuando el halógeno y el compuesto que contiene halógeno se usan en combinación, la cantidad de átomos de halógeno totales en el halógeno y el compuesto de halógeno por mol de magnesio metálico es 0,0001 átomos gramo o más, preferentemente 0,0005 átomos gramo o más, más preferentemente 0,001 átomos gramo o más.

65 Aunque el límite superior de la cantidad o cantidades del halógeno y/o el compuesto que contiene halógeno no se limita de forma específica, el límite superior se puede establecer según se requiera siempre que se pueda obtener el

compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) para su uso en la presente invención. Generalmente, el límite superior anterior es preferentemente menos de 0,06 átomos gramo.

5 En el proceso para la producción de un polímero de olefina, proporcionado por la presente invención, la cantidad del halógeno y/o el compuesto que contiene halógeno se determina según se requiera, mediante lo cual se puede controlar según se requiera el diámetro de partícula del compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4).

10 La preparación del compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) se lleva a cabo hasta que no se observa más generación de hidrógeno gaseoso (generalmente, durante 1 a 30 horas). Específicamente, cuando se usa yodo como halógeno, el compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) se puede preparar mediante un método en el que el yodo en forma de un sólido se carga en el magnesio metálico y el alcohol y a continuación la mezcla se deja reaccionar con calentamiento, un método en el que una solución de yodo en un alcohol se añade gota a gota al magnesio metálico y el alcohol y la mezcla se deja reaccionar con calentamiento, o un método en el que, mientras se calientan el magnesio metálico y una solución de alcohol, se añade gota a gota una solución de yodo en un alcohol y se deja que la mezcla reaccione.

15 Cada método se lleva a cabo preferentemente en la atmósfera de un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno gaseoso o argón gaseoso) y opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico inerte (por ejemplo, un hidrocarburo saturado tal como n-hexano).

20 Además, no se requiere cargar la cantidad total de cada uno del magnesio metálico, el alcohol y el halógeno de una vez desde el principio, y se pueden dividir y cargar parcialmente. En una realización particularmente preferente, el alcohol se carga completamente al principio, el magnesio metálico se divide en varias porciones y tales porciones se cargan por separado. En esta realización, se puede evitar la generación de una gran cantidad de hidrógeno gaseoso, que es deseable en vista de la seguridad. Además, se puede disminuir el tamaño del recipiente de reacción. Además, también se puede hacer posible evitar la disipación de alcohol y halógeno causada por la generación momentánea de una gran cantidad de hidrógeno gaseoso. Aunque el número de porciones divisorias se puede determinar teniendo en cuenta el tamaño del recipiente de reacción y no se limita específicamente, de forma adecuada, cada una se divide generalmente en cinco a diez porciones en vista de la complicación de los procedimientos.

25 Además, la reacción se puede llevar a cabo mediante cualquiera de un método discontinuo y un método continuo. Además, se puede emplear un método variante en el que se carga la cantidad total del alcohol al principio, se añade una pequeña cantidad de magnesio metálico al alcohol, el producto formado por la reacción se retira por separación en otro recipiente y, a continuación, se carga una pequeña cantidad del magnesio metálico, y se repiten estos procedimientos.

30 Además, en vista de la actividad del catalizador durante la polimerización y de la forma del polvo del polímero de olefina, el magnesio metálico, el alcohol y el halógeno y/o el compuesto que contiene halógeno se dejan reaccionar de 30 a 60 °C, preferentemente de 40 a 55 °C, para ajustar de ese modo el diámetro medio de partícula (D50) del compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b3) obtenido de este modo a 50 µm o menos, más preferentemente 40 µm o menos. El diámetro medio de partícula (D50) es preferentemente 1 µm o más.

35 El diámetro medio de partícula (D50) se define como el diámetro de partícula que corresponde a un 50 % del porcentaje en peso acumulado. Es decir, muestra que la suma total del peso de las partículas que tienen un diámetro menor que el diámetro de partícula expresado por D50 es un 50 % del peso total del total de partículas.

40 Cuando la temperatura de reacción se ajusta de 30 a 60 °C, el compuesto (b4) disminuye el diámetro de partícula mientras retiene las propiedades de que es esférico y tiene una distribución de tamaño de partícula reducida, la halogenación del compuesto (b4) transcurre, y la cantidad del contenido de grupo alcoxi residual en el componente de catalizador sólido se puede disminuir. Cuando la temperatura de reacción es mayor que el intervalo de temperatura anterior, la disminución en el diámetro de partícula no transcurre de forma eficaz. Cuando es menor que el intervalo de temperatura anterior, la tasa de formación del compuesto (b4) disminuye en gran medida, lo que resulta en una disminución de productividad.

45 Cuando el diámetro medio de partícula (D50) disminuye hasta un diámetro menor de tan pequeño como 50 µm o menos, presumiblemente, el compuesto (b4) mejora en grado de halogenación, y el compuesto de alcoxitanio y similar, que se forma como era de esperar como producto secundario, se hace fácilmente extraíble desde la superficie sólida.

50 Cuando el compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) se usa para la preparación del componente de catalizador sólido [A4], se puede usar un producto seco, o se puede usar un producto obtenido por lavado de un producto filtrado con heptano, o similar. En cualquier caso, el compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) se puede usar en una etapa para seguir, sin ninguna pulverización o ningún procedimiento de tamizado, en la obtención de una distribución de diámetro de partícula uniforme. Además, el compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b3) es casi esférico y tiene una distribución de diámetro de partícula definida. Además, el compuesto

de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) como partículas individuales tiene una variabilidad baja de esfericidad.

Estos compuestos de magnesio que contienen grupos alcoxi (b4) se pueden usar solos, o se pueden usar en combinación dos o más de ellos. Además, el compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b3) se puede usar en un estado en el que se soporta en un soporte tal como sílice, alúmina o poliestireno, o se puede estar en la forma de una mezcla con un halógeno y similar.

(c4) Compuesto donador de electrones

El compuesto donador de electrones incluye compuestos que contienen oxígeno tales como alcoholes, fenoles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ácido malónico, ésteres de ácidos orgánicos o ácidos inorgánicos y éteres tales como monoéter, diéter y poliéter, y compuestos que contienen nitrógeno tales como amoníaco, amina, nitrilo e isocianato. De estos, son preferentes los ésteres de ácidos carboxílicos polihídricos, y los ésteres de ácidos carboxílicos polihídricos aromáticos son más preferentes. De estos, son particularmente preferentes un monoéster y/o un diéster de ácido dicarboxílico aromático en vista de la actividad del catalizador durante la polimerización. Además, el grupo orgánico de la parte éster es preferentemente un grupo hidrocarburo alifático lineal, ramificado o cíclico.

Algunos ejemplos específicos del compuesto donador de electrones incluyen ésteres de dialquilo tales como dicarboxilatos de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1-metil-pentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-hexilo, ciclohexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, 2-metilhexilo, 3-metilhexilo, 4-metilhexilo, 2-etilhexilo, 3-etilhexilo, 4-etilhexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2-etilpentilo o 3-etilpentilo tales como ftalato, naftaleno-1,2-dicarboxilato, naftaleno-2,3-dicarboxilato, 5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-1,2-dicarboxilato, 5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-2,3-dicarboxilato, indan-4,5-dicarboxilato e indan-5,6-dicarboxilato. De estos, los diésteres de ácido ftálico son preferentes, y los diésteres de ácido ftálico en los que el grupo orgánico de la parte éster es un grupo hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene 4 o más átomos de carbono son particularmente preferentes. Algunos ejemplos específicos de estos incluyen ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-heptilo y ftalato de dietilo. Estos compuestos se pueden usar solos, o se pueden usar en combinación dos o más compuestos de ellos.

[B] Compuesto de aluminio orgánico

Aunque no se limita especialmente, el compuesto de aluminio orgánico [B] se puede seleccionar preferentemente entre un compuesto de aluminio orgánico que tiene un grupo alquilo, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno y un grupo alcoxi, aluminoxano, o una mezcla de estos. Algunos ejemplos específicos de los mismos incluyen compuestos de trialquilaluminio tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio y trioctilaluminio; monocloruros de dialquilaluminio tales como monocloruro de dietilaluminio, monocloruro de diisopropilaluminio, monocloruro de diisobutilaluminio y monocloruro de dioctilaluminio; sesquihaluros de alquilaluminio tales como sesquicloruro de etilaluminio; y aluminoxanos lineales tales como metilaluminoxano. De estos compuestos de aluminio orgánico, el trialquilaluminio que tiene un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 5 átomos de carbono es preferente, y son particularmente preferentes trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio y triisobutilaluminio.

[C] Compuesto donador de electrones

En la presente invención del catalizador para la polimerización de olefinas, proporcionado por la presente invención, el compuesto donador de electrones [C] se usa según se requiera. El compuesto donador de electrones [C] se puede seleccionar entre un compuesto de organosilicio que tiene un grupo alcoxi, un compuesto que contiene nitrógeno, un compuesto que contiene fósforo o un compuesto que contiene oxígeno. De estos, es particularmente preferente usar un compuesto de organosilicio que tiene un grupo alcoxi.

Algunos ejemplos específicos de compuesto de organosilicio que tienen un grupo alcoxi incluyen trimetildimetoxisilano, trimetilettoxisilano, trietildimetoxisilano, trietilettoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, etilisopropildimetoxisilano, propilisopropildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, di-t-butildimetoxisilano, t-butildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, t-butilpropildimetoxisilano, t-butilisopropildimetoxisilano, t-butilbutildimetoxisilano, t-butilisobutildimetoxisilano, t-butil(s-butil)dimetoxisilano, t-butilamildimetoxisilano, t-butilhexildimetoxisilano, t-butilheptildimetoxisilano, t-butiloctildimetoxisilano, t-butilnonildimetoxisilano, t-butildecildimetoxisilano, t-butil(3,3,3-trifluorometilpropil)dimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexiletildimetoxisilano, ciclohexilpropildimetoxisilano, ciclohexilisobutildimetoxisilano, diciticlohexildimetoxisilano, ciclohexil-t-butildimetoxisilano, ciclopentilmetildimetoxisilano, ciclopentiletildimetoxisilano, ciclopentilpropildimetoxisilano, ciclopentil-t-butildimetoxisilano, diciticlohexildimetoxisilano, ciclopentilciclohexildimetoxisilano, bis(2-metilciclopentil)dimetoxisilano, bis(2,3-dimetilciclopentil)dimetoxisilano, α -naftil-1,1,2-trimetilpropildimetoxisilano, n-tetradecanil-1,1,2-trimetilpropildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilmetildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropiletildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilisopropildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilciclopentildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilciclohexildimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilmiristildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano,

feniltrietoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, propiltrietoxisilano, isopropiltrietoxisilano, butiltrietoxisilano, butiltrietoxisilano, isobutiltrietoxisilano, t-butiltrietoxisilano, s-butiltrietoxisilano, amiltrietoxisilano, isoamiltrietoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, ciclohexiltrietoxisilano, norbornotrietoxisilano, indeniltrietoxisilano, 2-metilciclopentiltrietoxisilano, etiltriisopropoxisilano, 5 metilciclopentil(t-butoxi)dimetoxisilano, isopropil(t-butoxi)dimetoxisilano, t-butil(t-butoxi)dimetoxisilano, (isobutoxi)dimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltributoxisilano, clortrietoxisilano, γ -cloropropiltrietoxisilano, γ -aminopropiltrietoxisilano, 1,1,2-trimetilpropiltrietoxisilano, 1,1,2-trimetilpropilisopropoxidimetoxisilano, 1,1,2-trimetilpropil(t-butoxi)dimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, tetraisobutoxisilano, silicato de etilo, silicato de butilo, trimetilfenoxisilano, metiltrialiloxisilano, viniltris(β -metoxietoxi)silano, viniltrisacetoxisilano y 10 dimetiltetraetoxidisiloxano. Estos compuestos de Si-O-C se pueden usar solos, o se pueden usar en combinación dos o más compuestos de estos.

Además, el compuesto de organosilicio anterior incluye un compuesto obtenido por reacción de un compuesto de silicio que no tiene ningún enlace Si-O-C con un compuesto orgánico que tiene un enlace O-C con antelación o por 15 reacción de estos compuestos durante la polimerización de una α -olefina. Específicamente, se incluye un compuesto obtenido por reacción de tetracloruro de silicio y un alcohol.

Algunos ejemplos específicos del compuesto que contiene nitrógeno incluyen piperidinas 2,6-sustituidas tales como 2,6-diisopropilpiperidina, 2,6-diisopropil-4-metilpiperidina y N-metil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; azolidinas 2,5- 20 sustituidas tales como 2,5-diisopropilazolidina y N-metil-2,2,5,5-tetrametilazolidina; metilendiaminas sustituidas tales como N,N,N',N'-tetrametilmetilendiamina y N,N,N',N'-tetraetilmetilendiamina; e imidazolidinas sustituidas tales como 1,3-dibencilimidazolidina y 1,3-dibencil-2-fenilimidazolidina.

Algunos ejemplos específicos del compuesto que contiene fósforo incluyen ésteres de ácido fosforoso tales como 25 fosfito de trietilo, fosfito de tri-n-propilo, fosfito de triisopropilo, fosfito de tri-n-butilo, fosfito de triisobutilo, fosfito de dietil-n-butilo y fosfito de dietilfenilo.

Algunos ejemplos específicos del compuesto que contiene oxígeno incluyen tetrahidrofuranos 2,5-sustituidos tales como 2,2,5,5-tetrametiltetrahidrofurano y 2,2,5,5-tetraetiltetrahidrofurano; y derivados de dimetoximetano tales como 30 1,1-dimetoxi-2,3,4,5-tetraclorociclopentadieno, 9,9-dimetoxifluoreno y difenildimetoximetano.

2. Método de preparación del componente del catalizador sólido

Método de preparación del componente del catalizador sólido [A4]

El método de preparación del componente de catalizador sólido [A4] es un método en el que se permite que el 35 compuesto de titanio que contiene halógeno (a4), el compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) y, opcionalmente, el compuesto donador de electrones (c4) anteriores reaccionen en presencia de un disolvente de hidrocarburo aromático.

En el método de preparación, se permite que el compuesto de titanio que contiene halógeno (a4), el compuesto de 40 magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) y, opcionalmente, el compuesto donador de electrones (c4) reaccionen en presencia de un disolvente de hidrocarburo aromático a una temperatura de 120 °C o superior pero 150 °C o inferior, la mezcla de reacción se lava con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior pero 150 °C o inferior, 45 se permite que el compuesto de titanio que contiene halógeno (a4) reaccione adicionalmente al menos una vez a una temperatura de 120 °C o superior pero 150 °C o inferior y el producto de reacción se lava con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior pero 150 °C o inferior.

Como se ha descrito anteriormente, los compuestos (a4) a (c4) se ponen en contacto y se hacen reaccionar a la 50 temperatura específica y a continuación el compuesto de titanio que contiene halógeno (a4) se pone en contacto de nuevo (al menos una vez) y se hace reaccionar a la temperatura específica, mediante lo cual se puede mejorar la actividad de polímero.

Además, es preferente poner en contacto el compuesto donador de electrones (c4) después de que se pongan en 55 contacto el compuesto de titanio que contiene halógeno (a4) y el compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) con un disolvente de hidrocarburo aromático, dado que en este caso se mejora la actividad de polimerización.

Se puede usar cualquier disolvente de hidrocarburo aromático siempre que esté en estado líquido a temperatura 60 ambiente. Algunos ejemplos del mismo incluyen benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, propilbenceno y trimetilbenceno. De estos, son preferentes tolueno, xileno y etilbenceno.

La cantidad del compuesto de titanio que contiene halógeno (a4) por mol de magnesio del compuesto de magnesio 65 que contiene grupos alcoxi (b4) anterior es generalmente de 0,5 a 100 mol, preferentemente de 1 a 50 mol. Cuando la proporción molar anterior está fuera del intervalo anterior, la actividad del catalizador es en ocasiones insuficiente.

Además, la cantidad del compuesto donador de electrones (c4) por mol de magnesio del compuesto de magnesio

que contiene grupos alcoxi (b4) anterior es generalmente de 0,01 a 10 mol, preferentemente de 0,05 a 1,0 mol. Cuando la proporción molar anterior está fuera del intervalo anterior, la actividad del catalizador o la estereorregularidad es en ocasiones insuficiente.

5 El disolvente para su uso en la primera reacción anterior para soportar el compuesto de titanio que contiene halógeno (a4) es básicamente un hidrocarburo aromático. Cuando el disolvente anterior se reemplaza, por ejemplo, por un hidrocarburo alifático o alicíclico tal como octano, decano o etilciclohexano o un hidrocarburo halogenado tal como clorobenceno, tetracloroetano o clorofluorocarbono, no se pueden conseguir rendimientos suficientes con respecto a la actividad de polimerización, y similares.

10 Después de que se hayan añadido todos los compuestos (a4) y (b4) anteriores o los compuestos (a4) a (c4) anteriores, se ponen en contacto y se hacen reaccionar preferentemente en el intervalo de temperatura de 120 a 150 °C, de forma particularmente preferente de 125 a 140 °C. Cuando la temperatura de contacto anterior está fuera del intervalo anterior, la actividad del catalizador o el efecto en la mejora de la estereorregularidad no se exhibe completamente en ocasiones. Además, el contacto anterior se lleva a cabo generalmente durante 1 minuto a 24 horas, preferentemente de 10 minutos a 6 horas. Diferiendo dependiendo del tipo de disolvente que se usa y la temperatura de contacto, etc., la presión para el contacto está generalmente en el intervalo de la presión atmosférica a 5 MPa, preferentemente de la presión atmosférica a 1 MPa. Durante los procedimientos de puesta en contacto, preferentemente, se agitan en vista de la uniformidad y eficacia de contacto. Estas condiciones de contacto también son aplicables a la reacción de contacto que se lleva a cabo durante la segunda vez o más veces con respecto al compuesto de titanio que contiene halógeno (a4).

25 En el procedimiento de poner en contacto el compuesto de titanio que contiene halógeno (a4), la cantidad del disolvente de hidrocarburo aromático por mol del compuesto de titanio que contiene halógeno (a4) es generalmente 5000 mililitros o menos, preferentemente de 10 a 1000 mililitros. Cuando la proporción molar anterior está fuera del intervalo anterior, se pueden degradar la uniformidad de contacto o la eficacia de contacto.

30 Después de la primera reacción de contacto del compuesto de titanio que contiene halógeno (a4), el producto de reacción de la reacción de contacto del compuesto de titanio que contiene halógeno (a4) anterior se lava con un disolvente inerte a una temperatura de 100 a 150 °C, de forma particularmente preferente de 120 a 140 °C, mediante lo cual se mejora en ocasiones la actividad del catalizador o el efecto sobre la mejora de la estereorregularidad. Algunos ejemplos del disolvente inerte anterior incluyen hidrocarburos alifáticos o alicíclicos tales como octano, decano, y etilciclohexano, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, etilbenceno y xileno, hidrocarburos halogenados tales como clorobenceno, tetracloroetano y clorofluorocarbono, y las mezclas de estos. De estos, son preferentes un hidrocarburo alifático y un hidrocarburo aromático, y es particularmente preferente un hidrocarburo alifático.

40 Además, después de la reacción de contacto que se lleva a cabo con el compuesto de titanio que contiene halógeno (a4) durante la segunda vez o más veces, la temperatura de lavado, el método de lavado, la cantidad del disolvente inerte, el período de tiempo de lavado, el número de veces de lavado, la presión de lavado y la agitación durante el lavado son como sigue a continuación.

45 Con respecto a la temperatura de lavado durante la reacción de contacto que se lleva a cabo durante la segunda vez o más veces con el compuesto de titanio que contiene halógeno (a4), el lavado se lleva a cabo con un disolvente inerte a una temperatura de 100 a 150 °C, de forma particularmente preferente de 120 a 140 °C, en vista de la estereorregularidad.

50 El método de lavado se selecciona preferentemente entre un método de decantación o filtración. Aunque la cantidad de disolvente inerte, el período de tiempo de lavado y el número de veces del lavado no son críticas, el lavado se lleva a cabo generalmente con un disolvente en una cantidad, por mol de compuesto de magnesio, de 100 a 100.000 mililitros, preferentemente de 500 a 50.000 mililitros, generalmente durante 1 minuto a 24 horas, preferentemente de 10 minutos a 6 horas. Cuando la proporción anterior está fuera del intervalo anterior, el lavado puede ser incompleto.

55 Aunque la presión en el caso anterior difiere dependiendo del tipo de disolvente, la temperatura de lavado, y similares, la presión está generalmente en el intervalo de la presión atmosférica a 5 MPa, preferentemente de la presión atmosférica a 1 MPa. Para la uniformidad del lavado y la eficacia del lavado, es preferente agitar la mezcla de reacción durante el lavado. El componente de catalizador sólido obtenido de ese modo se puede almacenar en estado seco o en un disolvente inerte tal como un hidrocarburo.

60 En el componente de catalizador sólido [A4] obtenido anteriormente, la proporción molar (RO/Ti) del contenido de grupos alcoxi residuales (RO) con respecto al titanio soportado (Ti) es 0,15 o menos, preferentemente 0,13 o menos.

65 Además, el contenido de grupos alcoxi residuales (RO) es preferentemente 0,15 mmol/g o menos. La razón para ello es que cuando el contenido de grupos alcoxi residuales excede de 0,15 mmol/g, la actividad de polimerización es baja, el coste del catalizador aumenta, y la cantidad de residuos de catalizador tales como Cl, etc., en un polvo

aumenta, de modo que la calidad del producto se degrada en ocasiones.

Además, el contenido de grupos alcoxi residuales es más preferentemente 0,09 mmol/g o menos, aún más preferentemente 0,07 mmol/g o menos.

5 Además, la cantidad del titanio soportado es preferentemente un 1,5 % en peso o más. La razón para ello es que cuando la cantidad del titanio soportado es menos de un 1,5 % en peso, la actividad por el catalizador es en ocasiones baja incluso si la actividad por el titanio es alta (incluso si RO/Ti es baja).

10 Además, la cantidad del titanio soportado es más preferentemente un 1,8 % en peso o más, aún más preferentemente un 2,0 % en peso o más.

15 Cuando se usa el compuesto donador de electrones (c4) para preparar el componente de catalizador sólido [A4], es más fácil satisfacer los valores preferentes anteriores con respecto a la proporción molar, el contenido alcoxi residual, y la cantidad del titanio soportado.

Además, el contenido de grupos alcoxi residuales se puede controlar cuando se usa el soporte específico o cuando las condiciones de preparación del catalizador se ajustan a las condiciones específicas.

20 La cantidad del titanio soportado se puede controlar cuando las condiciones de preparación del catalizador, particularmente, la temperatura de reacción del compuesto (a4) con cada componente y la temperatura para el lavado después de la reacción del compuesto (a4) se ajustan a las temperaturas específicas.

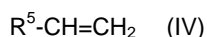
3. Proceso para producir polímeros de olefina

25 En lo que respecta a la cantidad de cada uno de los catalizadores para la polimerización de olefinas, proporcionados por la presente invención, el componente de catalizador sólido [A4] se usa en una cantidad tal que la cantidad de átomos de titanio por litro de volumen de reacción está generalmente en el intervalo de 0,00005 a 1 mmol.

30 El compuesto de aluminio orgánico [B] se usa en una cantidad tal que la proporción aluminio/titanio (proporción atómica) está generalmente en el intervalo de 1 a 1000, preferentemente de 10 a 500. Cuando la proporción atómica anterior está fuera del intervalo anterior, la actividad del catalizador es en ocasiones insuficiente.

35 Además, el compuesto donador de electrones [C] se usa en una cantidad tal que la proporción [C]/[B] (proporción molar) está generalmente en el intervalo de 0,001 a 5,0, preferentemente de 0,01 a 2,0, más preferentemente de 0,05 a 1,0. Cuando la proporción molar anterior está fuera del intervalo anterior, en ocasiones no se puede obtener la suficiente actividad del catalizador o estereorregularidad. Sin embargo, cuando se lleva a cabo una polimerización preliminar, la cantidad del compuesto donador de electrones [C] se puede disminuir adicionalmente.

40 La olefina para su uso en la presente invención es preferentemente una α -olefina de la siguiente fórmula general (IV).



45 En la fórmula general (IV) anterior, R^5 es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo, y el grupo hidrocarburo puede estar saturado o insaturado, puede ser lineal o ramificado, o puede ser cíclico. Algunos ejemplos específicos de la olefina incluye etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclohexano, butadieno, isopreno, piperileno, y similares. Estas olefinas se pueden usar solas, o se pueden usar en combinación dos o más olefinas de estas. De las olefinas anteriores, son particularmente preferentes etileno y propileno.

50 En la polimerización de una olefina en la presente invención, se puede llevar a cabo la polimerización preliminar de una olefina según se requiera antes de la polimerización regular de la misma en vista de la actividad del catalizador durante la polimerización y la estereorregularidad y la forma del polvo del polímero de olefina. En este caso, la polimerización preliminar de una olefina se lleva a cabo en presencia de un catalizador que es una mezcla de cantidades predeterminadas del componente de catalizador sólido [A4], el compuesto de aluminio orgánico [B] y opcionalmente el compuesto donador de electrones [C] generalmente en el intervalo de temperatura de 1 a 100 °C a una presión de la presión atmosférica a aproximadamente 5 MPa, y a continuación se lleva a cabo la polimerización principal de la olefina en presencia del catalizador y el producto de polimerización preliminar.

55 En el procedimiento de polimerización de la polimerización principal anterior, se puede emplear una cualquiera de polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa, polimerización en masa, etc. Además, se puede emplear una cualquiera de polimerización de método discontinuo y polimerización continua, y se puede emplear una polimerización en dos etapas o una polimerización en múltiples etapas que se llevan a cabo en diferentes condiciones.

65

En lo que respecta a las condiciones de reacción, además, la presión de polimerización para la misma se selecciona generalmente entre el intervalo de la presión atmosférica a 8 MPa, preferentemente de 0,2 a 5 MPa, y la temperatura de polimerización se selecciona generalmente entre el intervalo de 0 a 200 °C, preferentemente de 30 a 100 °C, según se requiera en vista de la actividad de polimerización. Aunque difiere dependiendo de las olefinas y la temperatura de polimerización, el período de tiempo de polimerización es generalmente de 5 minutos a 20 horas, preferentemente aproximadamente de 10 minutos a 10 horas.

El peso molecular de un polímero de olefina se puede ajustar por adición de un agente de transferencia de cadena, preferentemente, hidrógeno. Además, puede estar presente un gas inerte tal como nitrógeno. Además, en lo que respecta al componente de catalizador de la presente invención, se puede emplear una constitución en la que los componentes de catalizador sólido [A4], el compuesto de aluminio orgánico [B] y el compuesto donador de electrones [C] se mezclan en cantidades predeterminadas, e inmediatamente a continuación, se introduce una olefina para la polimerización. Alternativamente, se puede emplear una constitución en la que la mezcla anterior se envejece durante aproximadamente 0,2 a 3 horas después del contacto, y a continuación se introduce una olefina para la polimerización. Además, el componente de catalizador anterior se puede suspender en un disolvente inerte, una olefina, o similar, y alimentarse. En la presente invención, el tratamiento posterior después de la polimerización se puede llevar a cabo de acuerdo con un método convencional. Es decir, en un método de polimerización en fase gaseosa, se puede permitir que una corriente de nitrógeno pase a través de las partículas de un polvo de polímero introducido fuera del polimerizador después de la polimerización, para retirar la olefina contenida en el mismo. Además, el polímero se puede convertir en microgránulos con un extrusor según se requiera y, en este caso, se puede añadir una pequeña cantidad de agua, un alcohol o similar, para desactivar el catalizador completamente. En un método de polimerización en masa, el polímero que se retira del polimerizador después de la polimerización se puede convertir en microgránulos después de que el monómero se separe completamente del polímero.

En la presente invención, preferentemente, el contenido de Cl residual en un polímero de olefina obtenido en presencia del catalizador para la polimerización de olefinas es 35 ppm o menos. La razón para ello es que cuando el contenido de Cl residual excede de 35 ppm, no solo aumenta el coste de neutralizador, sino que en ocasiones también induce la corrosión del molde y la formación de espuma durante el moldeado y la formación de materia extraña.

El contenido de Cl residual es más preferentemente 30 ppm o menos, aún más preferentemente 25 ppm o menos.

Ejemplos

La presente invención se explicará a continuación en el presente documento por referencia a los Ejemplos, aunque la presente invención no queda limitada a los siguientes Ejemplos. Los diámetros medios de partícula (D50) de los compuestos de magnesio que contienen grupos alcoxi (b4), los contenidos de grupos alcoxi residuales en los componentes de catalizador sólido, las cantidades de Ti soportado, las densidades aparentes, los diámetros medios de partícula (D50) y las cantidades de polvo fino y grueso de los polvos de polímero y las viscosidades intrínsecas $[\eta]$, estereorregularidad [mmmm] y contenidos de Cl de los polímeros se determinaron como sigue a continuación.

(1) Los diámetros medios de partícula (D50) de compuesto y (b4): se suspendió un compuesto (b4) en un disolvente de hidrocarburo y se midió mediante un método de transmisión de luz. La distribución de diámetro de partícula obtenida mediante el método anterior se representó en un papel de probabilidad logarítmico-normal, y se determinó un diámetro de partícula de un 50 % como diámetro medio de partícula.

(2) Contenido de grupos alcoxi residuales del componente de catalizador sólido: se secó completamente el componente de catalizador sólido, se pesó exactamente, se cargó herméticamente en un vial y se hidrolizó completamente con ácido clorhídrico 1,2 N. A continuación, se retiró por filtración el material insoluble, se midió el filtrado para el contenido de alcohol mediante cromatografía de gases, y se calculó el contenido de alcoxi residual correspondiente.

(3) Contenido de Ti soportado del componente de catalizador sólido: se secó completamente el componente de catalizador sólido, a continuación se pesó exactamente y se hidrolizó completamente con ácido sulfúrico 3 N. A continuación, se retiró por filtración el material insoluble, y se añadió al filtrado ácido fosfórico como agente de enmascaramiento. Además, se añadió una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3 % para revelar el color. La solución preparada de ese modo se midió para la absorbancia a 420 nm mediante FT-IR, para determinar la concentración de Ti, y se calculó la cantidad de Ti soportado del componente de catalizador sólido.

(4) Densidad aparente del polvo de polímero: medida de acuerdo con la norma JIS K 6721.

(5) Diámetro medio de partícula (D50), cantidad de polvo fino y cantidad de polvo grueso del polvo de polímero: se representó la distribución de diámetro de partícula medida con tamices en un papel de probabilidad logarítmico-normal, y se usó un diámetro de partícula de un 50 % como diámetro medio de partícula. Además, se definió el porcentaje en peso de polvo que pasa a través de un tamaño de apertura de malla de 250 μm o menos como la cantidad de polvo fino, se definió el porcentaje en peso de polvo que no pasa a través de un tamaño de apertura de malla de 2830 μm o mayor como cantidad de polvo grueso, y se determinaron estos porcentajes.

(6) Viscosidad intrínseca $[\eta]$ del polímero: se disolvió un polímero en decalina y se midió a 135 °C.

(7) Estereorregularidad del polímero [mmmm]:

Se disolvió el polímero en una solución de una mezcla de 1,2,4-triclorobenceno/benceno pesado que tenía una proporción de 90:10 (proporción en volumen), y se determinó cuantitativamente la estereorregularidad del polímero determinada basándose en las señales de los grupos metilo medidos por RMN ¹³C (nombre comercial: LA-500, fabricado por JEOL Ltd.) a 130 °C mediante un método de desacoplamiento completo de protón.

5 La fracción penta isotáctica [mmmm] se refiere a la fracción isotáctica de unidades penta de una cadena de molécula de polipropileno, propuesta por A. Zambelli, *et al.*, en *Macromolecules*, Vol. 6, página 925 (1973) y se determinó basándose en el espectro de RMN ¹³C.

Además, el método de determinación de asignación de picos del espectro de RMN ¹³C fue de acuerdo con la asignación propuesta por A. Zambelli, *et al.*, en *Macromolecules*, Vol. 8, página 687 (1975).

10 (8) Contenido de Cl del polímero: se prensó en caliente una muestra para preparar una placa, y se determinó cuantitativamente el contenido de Cl mediante un método de análisis de rayos X por fluorescencia.

Ejemplo 1

15 (1) Preparación del componente de catalizador sólido

Un matraz de tres bocas con un agitador, que tenía un volumen interno de 0,5 litros, se sometió a reemplazo de atmósfera en el mismo con gas nitrógeno, y a continuación se cargó con 128 mililitros de etilbenceno deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo con una proporción de yodo/Mg en átomos gramo de 0,0057 a una temperatura de reacción de 50 °C, D50: 35 µm). A 5 °C, se añadieron
20 gota a gota 64 mililitros de tetracloruro de titanio, se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 90 °C, y, a continuación, se añadieron 4,3 mililitros de ftalato de di-n-butilo. Se aumentó adicionalmente la temperatura de la solución resultante y se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 2 horas para llevar a cabo el procedimiento de contacto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A la mezcla de reacción remanente se añadieron 240 mililitros de etilbenceno deshidratado, y se
25 aumentó la temperatura de la mezcla hasta 125 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió dos veces. Además, se añadieron 96 mililitros de etilbenceno deshidratado y 64 mililitros de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de
30 contacto. La agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. El procedimiento de lavado anterior se repitió dos veces. A continuación, se añadieron 100 mililitros de octano deshidratado, y se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 125 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió cuatro veces, y el componente de catalizador sólido resultante se evaluó. La Tabla 1 muestra los resultados.

35 (2) Polimerización de propileno

Una autoclave hecha de acero inoxidable con un agitador, que tenía un volumen interno de 1 litro, se secó completamente y se sometió a reemplazo de la atmósfera en el mismo con nitrógeno, y a continuación la autoclave se cargó con 400 mililitros de etanol deshidratado a temperatura ambiente. La autoclave se cargó además con
40 2,0 mmol de trietilaluminio, 0,25 mmol de dicitlopentildimetoxisilano y 0,0025 mmol, como átomo de Ti, del componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior, y se introdujo hidrogeno hasta 0,1 MPa. A continuación, mientras se introducía propileno, la temperatura de la autoclave se aumentó a 80 °C y se aumentó la presión hasta una presión total de 0,8 MPa, seguido de polimerización durante 1 hora. A continuación, la temperatura y la presión de la autoclave se hicieron disminuir, y el producto de reacción se recogió y se vertió en 2 litros de metanol para desactivar el catalizador. El producto separó por filtración y secado al vacío para dar
45 polipropileno. La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación del mismo.

Ejemplo 2 (no es parte de la invención)

(1) Preparación del componente de catalizador sólido

50 Se obtuvo un componente de catalizador sólido de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que la temperatura para el lavado con el octano después de la reacción soportada de tetracloruro de titanio llevado a cabo durante la segunda vez en el Ejemplo 1(1) se cambió a temperatura ambiente, y se evaluó el componente de catalizador sólido obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

55 Se polimerizó propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que los procedimientos del Ejemplo 1(2) se modificaron de modo que se reemplazó el dicitlopentildimetoxisilano por 0,5 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano, que se añadieron 0,005 mmol, como átomo de Ti, del componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior y que se introdujo hidrogeno hasta 0,05 MPa. Se evaluó el propileno obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

60 **Ejemplo 3**

(1) Preparación del componente de catalizador sólido

65 Se obtuvo un componente de catalizador sólido de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que se usó en el Ejemplo 1 (1) dietoximagnesio que tenía un diámetro medio de partícula (D50) de 10 µm, preparado con una proporción de yodo/Mg en átomos gramo de 0,00019 con una temperatura de reacción de 50 °C. Se evaluó el componente de catalizador sólido obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

Se polimerizó propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que el componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior se usó en el Ejemplo 1(2). Se evaluó el propileno obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 4 (no es parte de la presente invención)

(1) Preparación del componente de catalizador sólido

Se obtuvo un componente de catalizador sólido de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que se usó en el Ejemplo 1(1) dietoximagnesio que tenía un diámetro medio de partícula (D50) de 70 μm , preparado con una proporción de yodo/Mg en átomos gramo de 0,019 con una temperatura de reacción de 78 °C. Se evaluó el componente de catalizador sólido obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

Se polimerizó propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que el componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior se usó en el Ejemplo 1(2). Se evaluó el propileno obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 5 (no es parte de la presente invención)

(1) Preparación del componente de catalizador sólido

Un matraz de tres bocas con un agitador, que tenía un volumen interno de 0,5 litros, se sometió a reemplazo de atmósfera en el mismo con gas nitrógeno, y a continuación se cargó con 128 mililitros de p-xileno deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo con una proporción de yodo/Mg en átomos gramo de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C, D50: 70 μm). A 5 °C, se añadieron gota a gota 64 mililitros de tetracloruro de titanio, se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 90 °C, y, a continuación, se añadieron 4,3 mililitros de ftalato de di-n-butilo. Se aumentó adicionalmente la temperatura de la solución resultante y se agitó a una temperatura interna de 130 °C durante 2 horas para llevar a cabo el procedimiento de contacto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A la mezcla de reacción remanente se añadieron 240 mililitros de p-xileno deshidratado, y se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 130 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió dos veces. Además, se añadieron 96 mililitros de p-xileno deshidratado y 64 mililitros de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 130 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. El procedimiento de lavado anterior se repitió dos veces. A continuación, se añadieron 100 mililitros de octano deshidratado, y se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 130 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió cuatro veces. Se evaluó que el componente de catalizador sólido obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

Se polimerizó propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que el componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior se usó en el Ejemplo 1(2). Se evaluó el propileno obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 6 (no es parte de la presente invención)

(1) Preparación del componente de catalizador sólido

Se obtuvo un componente de catalizador sólido de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que los procedimientos del Ejemplo 1(1) se modificaron de modo que se usó dietoximagnesio que tenía un diámetro medio de partícula (D50) de 70 μm , preparado con una proporción de yodo/Mg en átomos gramo de 0,019 con una temperatura de reacción de 78 °C y que la temperatura para el lavado con el octano después de la reacción de soporte de tetracloruro de titanio llevada a cabo durante la segunda vez se cambió a temperatura ambiente. Se evaluó el componente de catalizador obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

Se polimerizó propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que el componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior se usó en el Ejemplo 1(2). Se evaluó el propileno obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 7 (no es parte de la presente invención)

(1) Preparación del componente de catalizador sólido

Un matraz de tres bocas con un agitador, que tenía un volumen interno de 0,5 litros, se sometió a reemplazo de

atmósfera en el mismo con gas nitrógeno, y a continuación se cargó con 128 mililitros de etilbenceno deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo con una proporción de yodo/Mg en átomos gramo de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C, D50: 70 µm). A 5 °C, se añadieron gota a gota 64 mililitros de tetracloruro de titanio, se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 90 °C, y, a continuación, se añadieron 4,3 mililitros de ftalato de di-n-butilo. Se aumentó adicionalmente la temperatura de la solución resultante y se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 2 horas para llevar a cabo el procedimiento de contacto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A la mezcla de reacción remanente se añadieron 240 mililitros de etilbenceno deshidratado, y se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 125 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió dos veces. A continuación, se añadieron 96 mililitros de etilbenceno deshidratado y 64 mililitros de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. La agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. El procedimiento de lavado anterior se llevó a cabo dos veces. Además, se añadieron 96 mililitros de etilbenceno deshidratado y 64 mililitros de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. La agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. El procedimiento de lavado anterior se llevó a cabo dos veces. A continuación, se añadieron 100 mililitros de octano deshidratado, y la mezcla se agitó temperatura ambiente. La agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió cuatro veces. Se evaluó el componente de catalizador sólido obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

Se polimerizó propileno de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto en que el componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior se usó en el Ejemplo 2(2). Se evaluó el propileno obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 1

(1) Preparación del componente de catalizador sólido

Un matraz de tres bocas con un agitador, que tenía un volumen interno de 0,5 litros, se sometió a reemplazo de atmósfera en el mismo con gas nitrógeno, y a continuación se cargó con 128 mililitros de etilbenceno deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo con una proporción de yodo/Mg en átomos gramo de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C, D50: 70 µm). A 5 °C, se añadieron gota a gota 64 mililitros de tetracloruro de titanio, se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 90 °C, y, a continuación, se añadieron 4,3 mililitros de ftalato de di-n-butilo. Se aumentó adicionalmente la temperatura de la solución resultante y se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A la mezcla de reacción remanente se añadieron 240 mililitros de etilbenceno deshidratado, y se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 125 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió dos veces. Además, se añadieron 100 mililitros de octano deshidratado, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente. La agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió cuatro veces. Se evaluó del componente de catalizador sólido obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

Se polimerizó propileno de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto en que el componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior se usó en el Ejemplo 2(2). Se evaluó el propileno obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 2

(1) Preparación del componente de catalizador sólido

Un matraz de tres bocas con un agitador, que tenía un volumen interno de 0,5 litros, se sometió a reemplazo de atmósfera en el mismo con gas nitrógeno, y a continuación se cargó con 80 mililitros de octano deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo con una proporción de yodo/Mg en átomos gramo de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C, D50: 70 µm), y se añadieron gota a gota 47 mililitros de tetracloruro de titanio a 40 °C. Se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 65 °C, y, a continuación, se añadieron 3,4 mililitros de ftalato de di-n-butilo. A continuación, se aumentó la temperatura de la solución resultante hasta 125 °C y a continuación se agitó una temperatura interna de 125° durante 1 hora para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A la mezcla de reacción remanente se añadieron 100 mililitros de octano deshidratado, y se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 125 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7 veces. A continuación, se añadieron 77 mililitros de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. La agitación se detuvo para

precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Además, se añadieron 100 mililitros de octano deshidratado, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente. La agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7 veces. Se evaluó el componente de catalizador sólido obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

5 (2) Polimerización de propileno
Se polimerizó propileno de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto en que el componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior se usó en el Ejemplo 2(2). Se evaluó el propileno obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

10 **Ejemplo Comparativo 3**
(1) Preparación del componente de catalizador sólido

15 Un matraz de tres bocas con un agitador, que tenía un volumen interno de 0,5 litros, se sometió a reemplazo de atmósfera en el mismo con gas nitrógeno, y a continuación se cargó con 80 mililitros de octano deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo con una proporción de yodo/Mg en átomos gramo de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C, D50: 70 µm). La mezcla se calentó a 50 °C, y se añadieron 2,4 mililitros de tetracloruro de silicio. La mezcla se agitó durante 20 minutos, ya continuación se añadieron 2,5 mililitros de ftalato del dietilo. Se aumentó la temperatura de la solución resultante hasta 70 °C y a
20 continuación se añadieron gota a gota 47 mililitros de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 110 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, se retiró el sobrenadante, se añadieron 100 mililitros de octano deshidratado, y se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 90 °C con agitación y se mantuvo durante el 1 minuto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7
25 veces. A continuación, se añadieron 77 mililitros de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 110 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. La agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A continuación, se añadieron 100 mililitros de octano deshidratado, la mezcla se agitó a temperatura ambiente, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7 veces, y se evaluó el componente de catalizador obtenido
30 de este modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno
Se polimerizó propileno de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto en que el componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior se usó en el Ejemplo 2(2). Se evaluó el propileno obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 4
(1) Preparación del componente de catalizador sólido

40 Un matraz de tres bocas con un agitador, que tenía un volumen interno de 0,5 litros, se sometió a reemplazo de atmósfera en el mismo con gas nitrógeno, y a continuación se cargó con 128 mililitros de etilbenceno deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo con una proporción de yodo/Mg en átomos gramo de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C, D50: 70 µm). A 5 °C, se añadieron
45 gota a gota 32 mililitros de pentacloruro de titanio, se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 90 °C, y a continuación se añadieron 4,3 mililitros de ftalato de di-n-butilo. Se aumentó la temperatura de la solución resultante y se agitó a una temperatura interna de 115 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A la mezcla de reacción remanente se añadieron 160 mililitros de etilbenceno deshidratado, y se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 115 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. A continuación, la agitación se detuvo para precipitar un sólido,
50 y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió dos veces. Además, se añadieron 96 mililitros de etilbenceno deshidratado y 32 mililitros de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 115 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. La agitación se detuvo para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A continuación, se añadieron 200 mililitros de octano deshidratado, la mezcla se agitó a temperatura ambiente, se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este
55 procedimiento de lavado se repitió 10 veces, y se evaluó el componente de catalizador sólido obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno
Se polimerizó propileno de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto en que el componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior se usó en el Ejemplo 2(2). Se evaluó el propileno obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 5
(1) Preparación del componente de catalizador sólido

65 Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 4 excepto en

que se usó en el Ejemplo Comparativo 4(1) un soporte preparado por síntesis de dietoximagnesio que tenía un diámetro medio de particular (D50) de 540 μm a una temperatura de reacción de 78 °C sin usar yodo y pulverización del dietoximagnesio con un molino de bolas durante 24 horas. Se evaluó el componente de catalizador sólido obtenido de este modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

5 (2) Polimerización de propileno
Se polimerizó propileno de la misma forma que en el Ejemplo 2 excepto en que el componente de catalizador sólido preparado en el apartado (1) anterior se usó en el Ejemplo 2(2). Se evaluó el propileno obtenido de ese modo. La Tabla 1 muestra los resultados.

10 Como se muestra claramente en la Tabla, de acuerdo con los Ejemplos, los componentes de catalizador sólido tienen una alta actividad de polimerización, y se pueden obtener polímeros de olefina excelentes en forma de polvo. En la Tabla, los Ejemplos que no son parte de la presente invención se marcan con un asterisco (*).

15 **Utilidad industrial**

20 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un componente de catalizador sólido y un catalizador sólido para la polimerización de olefinas que tiene una alta actividad de polimerización y puede dar un polímero de olefina cuyo contenido de Cl residual es bajo y que es excelente en estereorregularidad y forma del polvo, y un proceso para producir un polímero de olefina.

Tabla 1

	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2*	Ejemplo 3	Ejemplo 4*	Ejemplo 5*	Ejemplo 6*	Ejemplo 7*	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5
Compuesto (b4)	Especie de iniciador	I ₂	I ₂	I ₂	I ₂	I ₂	I ₂	I ₂	I ₂	I ₂	I ₂	I ₂	-
	X ₂ o YX/Mg (proporción en átomos en gramo)	0,0057	0,0057	0,00019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0
	Temperatura de reacción	50	50	50	78	78	78	78	78	78	78	78	78
	D50	35	35	10	70	70	70	70	70	70	70	70	540

	Ejemplo 1	Ejemplo 2*	Ejemplo 3	Ejemplo 4*	Ejemplo 5*	Ejemplo 6*	Ejemplo 7*	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5
Temperatura para soporte	125	125	125	125	130	125	125	125	125	110	115	115
Temperatura de lavado	125	125→ta	125	125	130	125→ta	125→ta	125→ta	125→ta	90→ta	115→ta	115→ta
Disolvente de preparación*	EB	EB	EB	EB	XL	EB	EB	EB	OC	OC	EB	EB
Especie de agente de cloración	-	-	-	-	-	-	-	-	-	SiCl ₄	-	-
Número de veces de soporte	2	2	2	2	2	2	3	1	2	2	2	2
Orden de contacto*	Ti→ID j	Ti→ID	Ti→ID	Ti→ID j	Ti→ID	Ti→ID	Ti→ID	Ti→ID	Ti→ID	Si→ID→Ti	Ti→ID	Ti→ID
Contenido de grupos alcoxi residuales	0,048	0,065	0,063	0,114	0,100	0,146	0,098	0,277	0,266	0,206	0,155	0,456
Cantidad de Ti soportado	0,484	0,727	0,528	0,520	0,501	0,695	0,574	0,770	0,806	0,605	0,553	0,760
Grupos alcoxi/Ti	0,10	0,09	0,12	0,22	0,20	0,21	0,17	0,36	0,33	0,34	0,28	0,60
Cantidad de Ti soportado (% en peso)	2,32	3,48	2,53	2,49	2,40	3,33	2,75	3,69	3,86	2,90	2,65	3,64

	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2*	Ejemplo 3	Ejemplo 4*	Ejemplo 5*	Ejemplo 6*	Ejemplo 7*	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	
Polimero de olefina	Actividad de polimerización	1310	580	1360	820	830	390	450	220	240	220	340	150	
	Actividad de polimerización	30,3	20,1	34,4	20,4	19,9	13,0	12,4	8,1	9,3	6,3	9,0	5,5	
	[η]	1,44	1,28	1,42	1,46	1,50	1,22	1,24	1,11	1,20	1,19	1,13	1,18	
	Estereo-regularidad	99,6	98,2	99,5	99,5	99,6	98,2	98,4	96,6	97,4	96,8	98,1	96,5	
	D50	730	600	760	1600	1610	1450	1400	1180	960	1020	1030	610	
	Cantidad de polvo fino (<250 μm)	1,7	1,9	1,5	3,9	4,0	6,7	6,5	4,9	13,4	3,3	5,0	18,0	
	Cantidad de polvo grueso (>2830 μm)	1,7	1,5	1,9	0,5	0,4	0,3	0,4	0,8	3,8	0,8	0,2	2,7	
	Densidad aparente	0,40	0,41	0,36	0,35	0,34	0,33	0,34	0,31	0,26	0,31	0,36	0,28	
	Temperatura de contacto: ta: temperatura ambiente													
	Disolvente de preparación: EB: etilbenceno, XL: p-xileno, OC: octano													
Orden de contacto: Ti: tetracloruro de titanio (compuesto (a4)), ID: donador interno (compuesto (c4)), Si: tetracloruro de silicio														

REIVINDICACIONES

1. Un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, en el que la proporción molar (RO/Ti) de grupos alcoxi residuales (RO) con respecto al titanio soportado (Ti) es 0,15 o menos y que es un producto de reacción obtenido por reacción de los siguientes compuestos (a4) y (b4) o los siguientes compuestos (a4), (b4) y (c4) en presencia de un disolvente de hidrocarburo aromático a una temperatura de 120 °C o superior pero 150 °C o inferior, lavado de la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior pero 150 °C e inferior, reacción adicional del siguiente compuesto de titanio que contiene halógeno (a4) al menos una vez a una temperatura de 120 °C o superior pero 150 °C e inferior y lavado del producto de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 a 150 °C
- (a4) un compuesto de titanio que contiene halógeno,
 (b4) un compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi, que tiene un diámetro medio de partícula (D50) de 50 µm o menos y se obtiene por reacción de magnesio metálico, un alcohol y un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos gramo de átomos de halógeno por mol de dicho magnesio metálico a una temperatura de 30 a 60 °C, y
 (c4) un compuesto donador de electrones.
2. El componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas como se enumera en la reivindicación 1, en el que la proporción molar (RO/Ti) es 0,13 o menos.
3. El componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas como se enumera en la reivindicación 1 o 2, en el que dicho compuesto (b4) es dialcoximagnesio.
4. El componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas como se enumera en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene un contenido de grupos alcoxi residuales (RO) de 0,15 mmol/g o menos.
5. El componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas como se enumera en la reivindicación 4, que tiene un contenido de grupos alcoxi residuales (RO) de 0,07 mmol/g o menos.
6. El componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas como se enumera en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene una cantidad de titanio soportado de al menos un 1,5 % en peso.
7. El componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas como se enumera en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el primer lavado de la mezcla de reacción con un disolvente inerte se lleva a cabo a una temperatura de 120 °C o superior pero 140 °C o inferior.
8. Un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende los siguientes componentes [A] y [B] o los siguientes componentes [A], [B] y [C],
- [A] el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas como se enumera en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,
 [B] un compuesto de aluminio orgánico,
 [C] un compuesto donador de electrones.
9. Un proceso para producir un polímero de olefina, que comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador para la polimerización de olefinas como se enumera en la reivindicación 8.
10. Un método de producción de un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, comprendiendo el método:
- hacer reaccionar magnesio metálico, un alcohol y un halógeno y/o un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos gramo de átomos de halógeno por mol de dicho magnesio metálico a una temperatura de 30 a 60 °C para producir un compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4) que tiene un diámetro medio de partícula (D50) de 50 µm o menos;
 hacer reaccionar un compuesto de titanio que contiene halógeno (a4) y el compuesto de magnesio que contiene grupos alcoxi (b4); o los compuestos (a4), (b4) y un compuesto donador de electrones (c4) en presencia de un disolvente de hidrocarburo aromático a una temperatura de 120 °C o superior pero 150 °C o inferior;
 lavar la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior pero 150 °C o inferior;
 hacer reaccionar además el compuesto de titanio que contiene halógeno (a4) al menos una vez a una temperatura de 120 °C o superior pero 150 °C o inferior; y lavar el producto de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 a 150 °C para producir un componente de catalizador sólido del que la proporción molar (RO/Ti) de grupos alcoxi residuales (RO) con respecto al titanio soportado (Ti) es 0,15 o menos.
11. El proceso como se enumera en la reivindicación 10, en el que dicho compuesto (b4) es dialcoximagnesio.

12. El proceso como se enumera en la reivindicación 10 o 11, en el que el componente de catalizador sólido tiene un contenido de grupos alcoxi residuales (RO) de 0,15 mmol/g o menos.

5 13. El proceso como se enumera en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el componente de catalizador sólido tiene una cantidad de titanio soportado de al menos un 1,5 % en peso

14. El proceso como se enumera en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el primer lavado de la mezcla de reacción con un disolvente inerte se lleva a cabo a una temperatura de 120 °C o superior pero 140 °C o inferior.

10

Figura 1

[A4] Componente de catalizador sólido

Grupos alcoxi/Ti \leq 0,25

(a4) Compuesto de Ti que contiene halógeno

(b4) Compuesto de Mg que contiene grupos alcoxi

Halógeno y/o compuesto que contiene halógeno/Mg \geq 0,0001

(c4) Compuesto donador de electrones

(a4) Compuesto de Ti que contiene halógeno

[B] Compuesto de Al orgánico

[C] Compuesto donador de electrones

