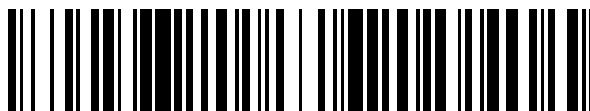


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 742**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/656 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2012 E 12833711 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016 EP 2759552**

54 Título: **Componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, catalizador para la polimerización de olefina, y método para producir polímero de olefina**

30 Prioridad:

20.09.2011 JP 2011204738

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

16.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SUGANO, TOSHIHIKO;
UOZUMI, TOSHIYA y
NAKAMURA, NORIAKI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 563 742 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 catalítico sólido para la polimerización de olefinas, catalizador para la polimerización de olefina, y método para producir polímero de olefina

Campo técnico

- 5 La invención se refiere a un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, un catalizador para la polimerización de olefinas y a un método para producir un polímero de olefina que permita obtener un polímero de olefina que tenga una distribución de pesos moleculares moderada, con alto rendimiento, mientras se mantiene la alta actividad de polimerización y alta estereorregularidad.

Antecedentes de la técnica

- 10 Se ha usado un componente catalítico sólido que incluye magnesio, titanio, un compuesto donador de electrones y un halógeno, como componentes esenciales, cuando se polimeriza una olefina (p. ej., propileno). Se han propuesto una serie de métodos que polimerizan o copolimerizan una olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que incluye el componente catalítico sólido, un compuesto organoaluminico, y un compuesto organosilícico.

- 15 Por ejemplo, el documento JP-A-57-63310 (documento de patente 1) describe que se obtienen una excelente actividad de polimerización y estereoespecificidad cuando se usa un componente catalítico sólido de titanio que soporta un donador de electrones específico, un compuesto organoaluminico (componente promotor) y un compuesto de silicio que tiene al menos un enlace Si-OR (en donde R es un grupo hidrocarbonado).

- 20 El documento JP-A-58-83006 (documento de patente 2) describe el uso de un éster ftálico como el donador de electrones específico, y el documento JP-A-60-130607 (documento de patente 3) describe el uso de un éster de celosolve como donador de electrones específico.

- 25 Sin embargo, un componente catalítico sólido que soporta dicho donador de electrones no asegura necesariamente la actividad de polimerización y estereorregularidad satisfactorias. El documento JP-T-2005-539108 (documento de patente 4) describe un componente catalítico sólido que usa un éster succínico, y el documento WO2006/077945 (documento de patente 5) describe un componente catalítico sólido que usa un éster cíclico que tiene una estructura similar a la de un éster succínico. Se sugiere que un polímero de olefina que tiene una distribución de pesos moleculares amplia, se puede obtener usando dicho componente catalítico sólido.

- 30 El documento JP-A-2005-187550 (documento de patente 6) describe una técnica que usa un 1,3-diéter como un donador de electrones interno o un donador de electrones externo. Se sugiere que se puede obtener un polímero de olefina que tiene una distribución de pesos moleculares estrecha usando dicho sistema catalítico.

Documentos relacionados de la técnica

Documentos de patente

Documento de patente 1: JP-A-57-63310

Documento de patente 2: JP-A-58-83006

- 35 Documento de patente 3: JP-A-60-130607

Documento de patente 4: JP-T 2005-539108

Documento de patente 5: WO2006/077945

Documento de patente 6: JP-A-2005-187550

Resumen de la invención

- 40 Problema técnico

- Un catalizador usado para la polimerización estereoespecífica (estereorregular) de una olefina debe presentar diferentes tipos de propiedades de la polimerización (p. ej., actividad, estereorregularidad, distribución de pesos moleculares, actividad continua, controlabilidad de MFR (respuesta de hidrógeno), y densidad aparente). Puesto que las propiedades requeridas difieren dependiendo de la aplicación, se ha deseado una variedad de componentes catalíticos sólidos y catalizadores que difieran en las características. Sin embargo, cuando se usa el componente catalítico sólido anterior, la actividad o estereorregularidad pueden ser insuficientes, o solo se puede producir un polímero que tenga una distribución de pesos moleculares estrecha o ancha (es decir, puede ser difícil controlar la distribución de pesos moleculares del polímero de olefina resultante dentro de un intervalo moderado). Es deseable controlar la distribución de pesos moleculares (p. ej., "Mw/Mn") de un polímero con fines generales dentro de un intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 6. Se considera que es más útil un componente catalítico sólido
- 45
- 50

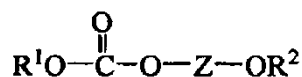
que asegure unas propiedades excelentes (es decir, cristalinidad y actividad de polimerización) a la vez que se logra una distribución de pesos moleculares dentro del intervalo anterior.

5 Un objeto de la invención es proporcionar un nuevo componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas y un nuevo catalizador de polimerización de olefinas, que presenta una alta actividad de polimerización, y puede producir un polímero de olefina que tiene una alta estereorregularidad y una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) moderada que asegura suficiente moldeabilidad (conformabilidad) y un método para producir un polímero de olefina usando el mismo.

Solución al problema

10 En vista de la situación anterior, los autores de la invención llevaron a cabo estudios extensos, y encontraron que un catalizador de polimerización de olefinas que incluye esencialmente un componente catalítico sólido de titanio (I) que incluye titanio, magnesio, un halógeno, y un compuesto específico que incluye un grupo éter y un grupo carbonato, asegura una alta estereorregularidad y alta actividad de polimerización, y puede controlar la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) del polímero resultante dentro del intervalo de 4 a 6, debido a la estructura tridimensional del compuesto (que incluye un sustituyente). Este descubrimiento ha llevado a completar la invención.

15 De acuerdo con un aspecto de la invención, un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas incluye titanio, magnesio, un halógeno y un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1).



(1)

20 en donde R¹ y R² son un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal sustituido con halógeno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina por un átomo de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina por un átomo de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina por un átomo de carbono, o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, con la condición de que R¹ y R² son iguales o diferentes, el grupo hidrocarbonado que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina por un grupo C=N, el grupo hidrocarbonado que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina por un grupo carbonilo, y el grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina por un grupo C=P, y Z es un grupo conector que incluye un átomo de carbono o una cadena de carbonos.

40 De acuerdo con otro aspecto de la invención, un catalizador de polimerización de olefinas incluye (I) el componente catalítico sólido, (II) un compuesto organoaluminico representado por la siguiente fórmula general (2), y (III) un compuesto donador de electrones externo opcional.



en donde R³ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que varios R³ son iguales o diferentes cuando están presentes varios R³, Q es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, y p es un número real que cumple 0 < p ≤ 3.

45 De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, un método para producir un polímero de olefina incluye polimerizar una olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas.

Efectos ventajosos de la invención

50 Se puede obtener un polímero de olefina que tiene una alta estereorregularidad y una distribución de pesos moleculares moderada con alto rendimiento, usando el componente catalítico sólido y el catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con los aspectos de la invención.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento para producir un catalizador de polimerización de acuerdo con una realización de la invención.

Descripción de las realizaciones5 **Componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas**

Un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas (en lo sucesivo se puede denominar un "componente (I)" o "componente catalítico sólido (I)") de acuerdo con una realización de la invención, incluye magnesio, titanio, un halógeno, y un compuesto donador de electrones representado por la fórmula general (1) (en lo sucesivo se puede denominar como "componente (A)" o "compuesto (A)") como componentes esenciales.

10 Los ejemplos del halógeno incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Entre estos, se prefieren el cloro, bromo y yodo, y el cloro y yodo son particularmente preferidos.

Los ejemplos del grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono representado por R^1 y R^2 en la fórmula general (1) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo y un grupo n-decilo. Entre estos, se prefieren los grupos alquilo lineales que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.

15 Los ejemplos del grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por R^1 y R^2 en la fórmula general (1) incluyen grupos alquilo que incluyen un átomo de carbono secundario o un átomo de carbono terciario (p. ej., grupo isopropilo, grupo isobutilo, grupo t-butilo, grupo isopentilo y grupo neopentilo). Entre estos, se prefieren los grupos alquilo ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.20 Los ejemplos de grupo alqueno lineal que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por R^1 y R^2 incluyen un grupo alilo, un grupo 3-butenilo, un grupo 4-hexenilo, un grupo 5-hexenilo, un grupo 7-octenilo y un grupo 10-dodecenilo. Entre estos, se prefieren los grupos alqueno lineales que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono incluyen un grupo isopropenilo, un grupo isobutenilo, un grupo isopentenilo y un grupo 2-etil-3-hexenilo. Entre estos, se prefieren los grupos alqueno ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.25 Los ejemplos del grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono representado por R^1 y R^2 incluyen un grupo haluro de metilo, un grupo haluro de etilo, un grupo haluro de n-propilo, un grupo haluro de n-butilo, un grupo haluro de n-pentilo, un grupo haluro de n-hexilo, un grupo haluro de n-pentilo, un grupo haluro de n-octilo, un grupo haluro de nonilo, un grupo haluro de decilo, un undecilo sustituido con halógeno, y un grupo dodecilo sustituido con halógeno. Entre estos, se prefieren los grupos alquilo lineales sustituidos con halógeno que tienen de 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono incluyen un grupo haluro de isopropilo, un grupo haluro de isobutilo, un grupo haluro de 2-etilhexilo, y un grupo haluro de neopentilo. Entre estos, se prefieren los grupos alquilo ramificados sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.30 Los ejemplos de grupo alqueno lineal sustituido con halógeno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono representado por R^1 y R^2 incluyen un grupo vinilo halogenado en 2, un grupo alilo halogenado en 3, un grupo 2-butenilo halogenado en 3, un grupo 3-butenilo halogenado en 4, un grupo 2-butenilo perhalogenado, un grupo 4-hexenilo halogenado en 6, y un grupo metil-2-propenilo trihalogenado en 3. Entre estos, se prefieren los grupos alqueno sustituidos con halógeno que tienen de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono incluyen un grupo 2-butenilo trihalogenado en 3, un grupo etil-3-hexenilo perhalogenado en 2, un grupo 3-etil-4-hexenilo halogenado en 6, y un grupo isobutenilo halogenado en 3. Entre estos, se prefieren los grupos alqueno ramificados sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.35 Los ejemplos del grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por R^1 y R^2 incluyen un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo tetrametilciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo metilciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclononilo, un grupo ciclodecilo y un grupo butilciclopentilo. Entre estos, se prefieren los grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono incluyen un grupo ciclopropenilo, un grupo ciclopentenilo, un grupo ciclohexenilo, un grupo ciclooctenilo y un grupo norborneno. Entre estos, se prefieren los grupos cicloalqueno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.40 Los ejemplos de grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por R^1 y R^2 incluyen un grupo ciclopropilo sustituido con halógeno, un grupo ciclobutilo sustituido con halógeno, un grupo ciclopentilo sustituido con halógeno, un grupo trimetilciclopentilo sustituido con halógeno, un grupo ciclohexilo sustituido con halógeno, un grupo metilciclohexilo sustituido con halógeno, un grupo cicloheptilo sustituido con halógeno, un grupo ciclooctilo sustituido con halógeno, un grupo ciclononilo sustituido con halógeno, un grupo

ciclododecilo sustituido con halógeno, y un grupo butilciclopentilo sustituido con halógeno. Entre estos, se prefieren los grupos cicloalquilo sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

5 Los ejemplos de grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por R^1 y R^2 incluyen un grupo ciclopropeno sustituido con halógeno, un grupo ciclobuteno sustituido con halógeno, un grupo ciclopenteno sustituido con halógeno, un grupo trimetilciclopenteno sustituido con halógeno, un grupo ciclohexeno sustituido con halógeno, un grupo metilciclohexeno sustituido con halógeno, un grupo ciclohepteno sustituido con halógeno, un grupo cicloocteno sustituido con halógeno, y un grupo ciclononeno sustituido con halógeno, un grupo ciclododeceno sustituido con halógeno y un grupo butilciclopenteno sustituido con halógeno. Entre estos, se prefieren los grupos cicloalqueno sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

10 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono representado por R^1 y R^2 incluyen un grupo fenilo, un grupo metilfenilo, un grupo dimetilfenilo, un grupo etilfenilo, un grupo bencilo, un grupo 1-feniletilo, un grupo 2-feniletilo, un grupo 2-fenilpropilo, un grupo 1-fenilbutilo, un grupo 4-fenilbutilo, un grupo 2-fenilheptilo, un grupo toliilo, un grupo xililo, un grupo natilo y un grupo 1,8-dimetilnaftilo. Entre estos, se prefieren los grupos hidrocarbonados aromáticos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.

15 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono representado por R^1 y R^2 incluyen un grupo haluro de fenilo, un grupo haluro de metilfenilo, un grupo trihaluro de metilfenilo, un grupo perhaluro de bencilo, un grupo perhaluro de fenilo, un grupo 2-fenil-2-(etilo halogenado), un grupo perhaluro de naftilo y un grupo 4-fenil-2,3-(butilo dihalogenado). Entre estos, se prefieren los grupos hidrocarbonados aromáticos sustituidos con halógeno que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.

20 Los ejemplos del halógeno incluido en el grupo alquilo sustituido con halógeno, el grupo alqueno sustituido con halógeno, el grupo cicloalquilo sustituido con halógeno, el grupo cicloalqueno sustituido con halógeno y el grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno representados por R^1 y R^2 incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Entre estos, se prefieren flúor, cloro y bromo.

25 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina por un átomo de carbono (excluyendo un grupo que termina por un grupo $C=N$) representado por R^1 y R^2 incluyen grupos alquilaminoalquilo tales como un grupo metilaminometilo, un grupo dimetilaminometilo, un grupo etilaminometilo, un grupo dietilaminometilo, un grupo propilaminometilo, un grupo dipropilaminometilo, un grupo metilaminoetilo, un grupo dimetilaminoetilo, un grupo etilaminoetilo, un grupo dietilaminoetilo, un grupo propilaminoetilo, un grupo dipropilaminoetilo, un grupo butilaminoetilo, un grupo dibutilaminoetilo, un grupo pentilaminoetilo, un grupo dipentilaminoetilo, un grupo hexilaminoetilo, un grupo hexilmetilaminoetilo, un grupo heptilmetilaminoetilo, un grupo diheptilaminometilo, un grupo octilmetilaminometilo, un grupo dioctilaminometilo, un grupo nonilaminometilo, un grupo dinonilaminometilo, un grupo decilaminometilo, un grupo didecilaminometilo, un grupo ciclohexilaminometilo, y un grupo dicitlohexilaminometilo; grupos arilaminoalquilo y grupos alquilarilaminoalquilo tales como un grupo fenilaminometilo, un grupo difenilaminometilo, un grupo ditolilaminometilo, un grupo dinaftilaminometilo y un grupo metilfenilaminoetilo; grupos aminoalquilo policíclicos; grupos hidrocarbonados aromáticos que contienen grupo amino tales como un grupo anilino, un grupo dimetilaminofenilo y un grupo bisdimetilaminofenilo; grupos iminoalquilo tales como un grupo metiliminometilo, un grupo etiliminoetilo, un grupo propiliminometilo, un grupo butiliminometilo y un grupo feniliminometilo. Entre estos, se prefieren grupos hidrocarbonados que contienen átomo de nitrógeno que tienen de 2 a 12 átomos de carbono. Obsérvese que la expresión "terminado por" usada en la presente memoria en conexión con R^1 y R^2 significa que R^1 o R^2 está unido al átomo de oxígeno adyacente por un átomo o un grupo por el que termina R^1 o R^2 .

35 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina por un átomo de carbono (excluyendo un grupo que termina por un grupo $C=O$) representado por R^1 y R^2 incluyen grupos hidrocarbonados que contienen grupo éter tales como un grupo metoximetilo, un grupo etoximetilo, un grupo propoximetilo, un grupo butoximetilo, un grupo isopropoximetilo, un grupo isobutoximetilo, un grupo metoxietilo, un grupo etoxietilo, un grupo propoxietilo, un grupo butoxietilo, un grupo isopropoxietilo y un grupo isobutoxietilo; grupos ariloxialquilo tales como un grupo fenoximetilo, un grupo metilfenoximetilo, un grupo dimetilfenoximetilo y un grupo naftoximetilo; grupos alcoxiarilo tales como un grupo metoxifenilo y un grupo etoxifenilo; un grupo acetoximetilo. Entre estos, se prefieren grupos hidrocarbonados que contienen átomo de oxígeno que tienen de 2 a 12 átomos de carbono. Obsérvese que la expresión "terminado por" usada en la presente memoria en conexión con R^1 y R^2 significa que R^1 o R^2 está unido al átomo de oxígeno adyacente por un átomo o un grupo por el que termina R^1 o R^2 .

45 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina por un átomo de carbono (excluyendo un grupo que termina por un grupo $C=P$) representado por R^1 y R^2 incluyen grupos dialquilfosfinoalquilo tales como un grupo dimetilfosfinometilo, un grupo dibutilfosfinometilo, un grupo dicitlohexilfosfinometilo, un grupo dimetilfosfinoetilo, un grupo dibutilfosfinoetilo y un grupo dicitlohexilfosfinoetilo; grupos diarilfosfinoalquilo tales como un grupo difenilfosfinometilo y un grupo ditolilfosfinometilo; grupos arilo sustituidos con grupo fosfino tales como un grupo dimetilfosfinofenilo y un grupo dietilfosfinofenilo. Entre estos, se prefieren grupos hidrocarbonados que contienen fósforo que tienen de 2 a 12 átomos de carbono. Obsérvese que la

expresión "terminado por" usada en la presente memoria en conexión con R^1 y R^2 significa que R^1 o R^2 está unido al átomo de oxígeno adyacente por un átomo o un grupo por el que termina R^1 o R^2 .

Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono representado por R^1 y R^2 incluyen un grupo sililo sustituido con hidrocarburo, un grupo siloxialquilo sustituido con hidrocarburo, un grupo sililalquilo sustituido con hidrocarburo, y un grupo sililarilo sustituido con hidrocarburo. Los ejemplos específicos del grupo hidrocarbonado que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono incluyen grupos sililo sustituidos con hidrocarburo tales como un grupo fenilsililo, un grupo difenilsililo, un grupo trimetilsililo, un grupo trietilsililo, un grupo tripropilsililo, un grupo triciclohexilsililo, un grupo trifenilsililo, un grupo metildifenilsililo, un grupo tritolilsililo y un grupo trinaffilsililo; grupos hidrocarbonados con siloxi tales como un grupo trimetilsiloximetilo, un grupo trimetilsiloxietilo y un grupo trimetilsiloxifenilo; grupos éter de sililo sustituido con hidrocarburo tales como un grupo éter de trimetilsililo; grupos alquilo sustituidos con silicio tales como un grupo trimetilsililmetilo; grupos arilo sustituidos con silicio tales como un grupo trimetilsililfenilo. Entre estos, se prefieren grupos hidrocarbonados que contienen silicio que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.

R^1 es preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. R^1 es más preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. R^1 es en particular preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

R^2 es preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo alqueno lineal sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo cicloalqueno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$. R^2 es más preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo cicloalqueno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$. R^2 es en particular preferiblemente un grupo hidrocarbonado lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que termina por $-CH_2-$. Obsérvese que la expresión "termina por" usada en la presente memoria en relación con R^2 significa que R^2 está unido al átomo de oxígeno adyacente por un átomo o un grupo por el cual termina R^2 .

Z en la fórmula general (1) es un grupo de conexión divalente que une el grupo carbonato y el grupo éter (OR^2). Los dos átomos de oxígeno unidos a Z (es decir, unidos por Z) están unidos preferiblemente por una cadena de carbonos. La cadena de carbonos preferiblemente incluye dos átomos de carbono. Cuando Z es un grupo cíclico (p. ej., grupo cicloalqueno, grupo cicloalqueno, grupo cicloalqueno sustituido con halógeno, grupo cicloalqueno sustituido con halógeno, grupo hidrocarbonado aromático o grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno), los dos átomos de oxígeno unidos a Z pueden estar unidos por dos átomos de carbono que forman el grupo cíclico.

Z es preferiblemente un grupo alqueno lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinileno, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a

20 átomos de carbono, un grupo alquileo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquileo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquienilo lineal o ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquienilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquienilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de oxígeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono.

Z es más preferiblemente un grupo etileno, un grupo alquileo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinileno, un grupo alquienilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquileo lineal sustituido con halógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alquileo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquienilo lineal o ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquienilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquienilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio que tiene de 2 a 12 átomos de carbono. Z en particular es preferiblemente un grupo conector bidentado seleccionado de un grupo etileno y un grupo alquileo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono. Obsérvese que la expresión "grupo conector bidentado" significa que dos átomos de oxígeno unidos a Z están unidos por una cadena de carbonos, y la cadena de carbonos incluye dos átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo etileno, un grupo trimetileno, un grupo tetrametileno, un grupo pentametileno, un grupo hexametileno, un grupo heptametileno, un grupo octametileno, un grupo nonametileno, un grupo decametileno, un grupo undecametileno, un grupo dodecametileno, un grupo tridecametileno, y un grupo tetradecametileno. Entre estos, se prefieren los grupos alquileo lineales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono. Un grupo etileno es todavía más preferido.

Los ejemplos del grupo alquileo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo 1-metiletileno, un grupo 2-metiltrimetileno, un grupo 2-metiltetrametileno, un grupo 2-metilpentametileno, un grupo 3-metilhexametileno, un grupo 4-metilheptametileno, un grupo 4-metiloctametileno, un grupo 5-metilnonametileno, un grupo 5-metildecametileno, un grupo 6-metilundecametileno, un grupo 7-metildodecametileno y un grupo 7-metiltridecametileno. Entre estos, se prefieren los grupos alquileo ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Son más preferidos un grupo 1-metiletileno, un grupo 2-metiletileno y un grupo 1-etiletileno.

Los ejemplos del grupo alquienilo lineal que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo propenileno, un grupo butenileno, un grupo hexenileno, un grupo octenileno y un grupo octadecenileno. Entre estos, se prefieren los grupos alquienilo lineales que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo alquienilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo isopropenileno, un grupo 1-etilenileno, un grupo 2-metilpropenileno, un grupo 2,2-dimetilbutenileno, un grupo 3-metil-2-butenileno, un grupo 3-etil-2-butenileno, un grupo 2-metiloctenileno y un grupo 2,4-dimetil-2-butenileno. Entre estos, se prefieren los grupos alquienilo ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono que incluyen un grupo etenileno. Son más preferidos un grupo isopropenileno y un grupo 1-etilenileno.

Los ejemplos del grupo alquileo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo diclorometileno, un grupo clorometileno, un grupo diclorometileno, y un grupo tetracloroetileno. Entre estos, se prefieren los grupos alquileo lineales sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Son más preferidos un grupo cloroetileno, un grupo fluoroetileno, un grupo dicloroetileno, un grupo difluoroetileno y un grupo tetrafluoroetileno.

Los ejemplos del grupo alquileo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo 1,2-bisclorometiletileno, un grupo 2,2-bis(clorometil)propileno, un grupo 1,2-bisdiclorometiletileno, un grupo 1,2-bis(triclorometil)etileno, un grupo 2,2-dicloropropileno, un grupo 1,1,2,2-tetracloroetileno, un grupo 1-trifluorometiletileno y un grupo 1-pentafluorofeniletileno. Entre estos, se prefieren los grupos alquileo ramificados sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Son más preferidos un grupo 1-cloroetileno, un grupo 1-trifluorometiletileno y un grupo 1,2-bis(clorometil)etileno.

Los ejemplos del grupo alquienilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo dicloroetenileno, un grupo difluoroetenileno, un grupo 3,3-dicloropropenileno y

un grupo 1,2-difluoropropenileno. Entre estos, se prefieren los grupos alqueniлено lineales sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Son más preferidos un grupo dicloroetenileno y un grupo difluoroetenileno.

5 Los ejemplos del grupo alqueniлено ramificado sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo 3,4-dicloro-1,2-butileno, grupo 2,2-dicloro-1,3-butileno y un grupo 1,2-difluoro-1,2-propileno. Entre estos, se prefieren los grupos alqueniлено ramificados sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Son más preferidos un grupo clorometiletenileno, un grupo trifluorometiletenileno y un grupo 3,4-dicloro-1,2-butenileno.

10 Los ejemplos del grupo cicloalqueniлено que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo ciclopentileno, un grupo ciclohexileno, un grupo ciclopropileno, un grupo 2-metilciclopropileno, un grupo ciclobutileno, un grupo 2,2-dimetilciclobutileno, un grupo 2,3-dimetilciclopentileno, un grupo 1,3,3-trimetilciclohexileno y un grupo ciclooctileno. Entre estos, se prefieren los grupos cicloalqueniлено que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Son más preferidos un grupo 1,2-cicloalqueniлено y un grupo 1,2-cicloalqueniлено sustituido con grupo hidrocarbonado. .

15 Los ejemplos del grupo cicloalqueniлено que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo ciclopentileno, un grupo 2,4-ciclopentadienileno, un grupo ciclohexileno, un grupo 1,4-ciclohexadienileno, un grupo cicloheptenileno, un grupo metilciclopentileno, un grupo metilciclohexileno, un grupo metilcicloheptenileno, un grupo dodecileno y un grupo tridecileno. Entre estos, se prefieren los grupos cicloalqueniлено que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Son más preferidos un grupo 1,2-cicloalqueniлено y un grupo 1,2-cicloalqueniлено sustituido con grupo hidrocarbonado.

20 Los ejemplos del grupo cicloalqueniлено sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por Z incluye un grupo 3-cloro-1,2-ciclopentileno, un grupo 3,4,5,6-tetracloro-1,2-ciclohexileno, un grupo 3,3-dicloro-1,2-ciclopropileno, un grupo 2-clorometilciclopropileno, un grupo 3,4-dicloro-1,2-ciclobutileno, un grupo 3,3-bis(diclorometil)-1,2-ciclobutileno, un grupo 2,3-bis(diclorometil)ciclopentileno, un grupo 1,3,3-tris(fluorometil)-1,2-ciclohexileno y un grupo 3-triclorometil-1,2-ciclooctileno. Entre estos, se prefieren los grupos cicloalqueniлено sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

25 Los ejemplos del grupo cicloalqueniлено sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo 5-cloro-1,2-ciclo-4-hexenileno y un grupo 3,3,4,4-tetrafluoro-1,2-ciclo-6-octenileno. Entre estos, se prefieren los grupos cicloalqueniлено sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

30 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo 1,2-fenileno, un grupo 3-metil-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dimetil-1,2-fenileno, un grupo 1,2-naftileno, un grupo 2,3-naftileno, un grupo 5-metil-1,2-naftileno, un grupo 9,10-fenantrileno y un grupo 1,2-antraceniлено. Entre estos, se prefieren los grupos hidrocarbonados aromáticos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.

35 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo 3-cloro-1,2-fenileno, un grupo 3-clorometil-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dicloro-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dicloro-4,5-dimetil-1,2-fenileno, un grupo 3-cloro-1,2-naftileno, un grupo 3-fluoro-1,2-naftileno, un grupo 3,6-dicloro-1,2-fenileno, un grupo 3,6-difluoro-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dibromo-1,2-fenileno, un grupo 1-cloro-2,3-naftileno, un grupo 5-cloro-1,2-naftileno, un grupo 2,6-dicloro-9,10-fenantrileno, un grupo 5,6-dicloro-1,2-antraceniлено y un grupo 5,6-difluoro-1,2-antraceniлено. Entre estos, se prefieren los grupos hidrocarbonados aromáticos sustituidos con halógeno que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.

40 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo 1-dimetilaminoetileno, un grupo 1,2-bisdimetilaminoetileno, un grupo 1-dietilaminoetileno, un grupo 2-dietilamino-1,3-propileno, un grupo 2-etilamino-1,3-propileno, un grupo 4-dimetilamino-1,2-fenileno y un grupo 4,5-bis(dimetilamino)fenileno. Entre estos, se prefieren grupos hidrocarbonados que contienen átomo de nitrógeno que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.

45 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene átomo de oxígeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo 1-metoxietileno, un grupo 2,2-dimetoxi-1,3-propanileno, un grupo 2-etoxi-1,3-propanileno, un grupo 2-t-butoxi-1,3-propanileno, un grupo 2,3-dimetoxi-2,3-butileno y un grupo 4-metoxi-1,2-fenileno. Entre estos, se prefieren grupos hidrocarbonados que contienen átomo de oxígeno que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.

50 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo 1-dimetilfosfinoetileno, un grupo 2,2-bis(dimetilfosfino)-1,3-propanileno, un grupo 2-dietilfosfino-1,3-propanileno, un grupo 2-t-butoximetilfosfino-1,3-propanileno, un grupo 2,3-bis(difenilfosfino)-2,3-butileno y un grupo 4-metilfosfato-1,2-fenileno. Entre estos, se prefieren grupos hidrocarbonados que contienen fósforo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.

55 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono representado por Z incluyen un grupo trimetilsililetileno, un grupo 1,2-bis(trimetilsilil)etileno, un grupo 1,2-bis(trimetilsiloxi)etileno, un

grupo 2,2-bis(4-trimetilsililfenil)-1,3-propanileno y un grupo 1,2-bis(monometilsilano)etileno. Entre estos, se prefieren grupos hidrocarbonados que contienen silicio que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.

El compuesto representado por la fórmula general (1) incluye preferiblemente un grupo entre los grupos preferidos como R¹, un grupo entre los grupos preferidos como Z, y un grupo entre los grupos preferidos como R², y más preferiblemente incluye un grupo entre los grupos particularmente preferidos como R¹, un grupo entre los grupos particularmente preferidos como Z, y un grupo entre los grupos particularmente preferidos como R². Z es más preferiblemente un grupo conector en el que la cadena de carbonos que une los dos átomos de oxígeno incluye dos átomos de carbono, y en particular preferiblemente un grupo conector en el que la cadena de carbonos que une los dos átomos de oxígeno es una cadena de alquilo que tiene dos átomos de carbono.

El compuesto donador de electrones representado por la fórmula general (1) es un compuesto de éter-carbonato que incluye un grupo éter y un grupo carbonato. El átomo de oxígeno carbonílico del grupo carbonato que tiene una capacidad de coordinación alta y el átomo de oxígeno del éter del grupo éter que tienen una capacidad de coordinación baja, se controlan a una distancia adecuada en una dirección de coordinación adecuada por el grupo conector de carbonos, y se coordinan selectivamente con un sitio adecuado en el compuesto de magnesio, de modo que el haluro de titanio que sirve como un sitio activo es soportado en una posición adecuada. Por lo tanto, la posición de soporte del compuesto de titanio que forma un sitio activo está restringida, y se pueden formar selectivamente un gran número de sitios activos de titanio que aseguren estereorregularidad y alta actividad. El átomo de oxígeno del éter del grupo éter es fácilmente eliminado del sitio de coordinación debido a la capacidad de coordinación baja. Por lo tanto, el sitio activo del titanio se proporciona con un grado moderado de libertad, y se previene una situación en la que la distribución de pesos moleculares se vuelve innecesariamente estrecha. Puesto que el componente catalítico sólido (I) incluye el compuesto de éter-carbonato representado por la fórmula general (1) como un compuesto donador de electrones, se puede obtener un polímero de olefina que tenga una distribución de pesos moleculares moderada con rendimiento alto.

La relación de posiciones entre el grupo éter y el grupo carbonato, y el grado de capacidad de coordinación del grupo éter y el grupo carbonato son importantes con el fin de hacer que el compuesto representado por la fórmula general (1) se coordine con un sitio específico del compuesto de magnesio. Cuando Z es un grupo entre los grupos que son más preferidos o particularmente preferidos como Z, la relación de posiciones entre el grupo éter y el grupo carbonato se puede mejorar. R¹ y R² en la fórmula general (1) no están estrictamente limitados comparado con Z, y se pueden usar diferentes grupos hidrocarbonados como R¹ y R². Específicamente, R¹ y R² no están particularmente limitados en el tamaño (número de carbonos), la presencia o ausencia de un enlace insaturado, y la presencia o ausencia de un grupo halógeno, con la condición de que R¹ y R² no tengan una estructura tridimensional que inhiba la coordinación del átomo de oxígeno carbonílico y el átomo de oxígeno del éter (es decir, no afecten adversamente a los efectos ventajosos de la invención), y se seleccionan para controlar la estereorregularidad, actividad y la distribución de pesos moleculares dentro de un intervalo adecuado, incluso si se logra un efecto electrónico o estérico en cierta medida. Por ejemplo, un compuesto en el que algunos de los átomos de carbono y los átomos de hidrógeno de la cadena de carbonos de R¹ y R² se sustituyen con un átomo de halógeno para formar un grupo hidrocarbonado sustituido con halógeno, se pueden usar de forma adecuada como el compuesto donador de electrones incluido en el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención. Obsérvese que es preferible que R² termine por -CH₂- con el fin de facilitar la coordinación del átomo de oxígeno del éter.

Los ejemplos específicos de un componente (A) preferido representado por la fórmula general (1) incluyen carbonato de 2-metoxietilo y metilo, carbonato de 2-etoxietilo y metilo, carbonato de 2-propoxietilo y metilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etiloy metilo, carbonato de 2-benciloxietilo y metilo, carbonato de (2-metoxipropilo) y metilo, carbonato de 2-etoxipropilo y metilo, carbonato de 2-metil(2-metoxi)butilo y metilo, carbonato de 2-metil(2-etoxi)butilo y metilo, carbonato de 2-metil(2-metoxi)pentilo y metilo, carbonato de 2-metil(2-etoxi)pentilo y metilo, carbonato de 1-fenilo y (2-metoxi)propilo, carbonato de 1-fenilo(2-etoxi)propilo y metilo, carbonato de 1-fenil(2-benciloxi)propilo y metilo, carbonato de 1-fenil(2-metoxi)etilo y metilo, carbonato de 1-fenil(2-etoxi)etilo y metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-metoxi)etilo y metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-etoxi)etilo y metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-benciloxi)etilo y metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-(2-etoxietiloxi)etilo y metilo, carbonato de 2-metoxietilo y etilo, carbonato de 2-etoxietilo y etilo, carbonato de 1-fenil(2-metoxi)etilo y etilo, carbonato de 1-fenil(2-etoxi)etilo y etilo, carbonato de 1-fenil(2-propoxi)etilo y etilo, carbonato de 1-fenil(2-butoxi)etilo y etilo, carbonato de 1-fenil(2-isobutiloxi)etilo y etilo, carbonato de 1-fenil(2-(2-etoxietiloxi)etilo y etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-metoxi)etilo y etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-propoxi)etilo y etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-butoxi)etilo y etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-isobutiloxi)etilo y etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-benciloxi)etilo y etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-(2-etoxietiloxi)etilo y etilo, carbonato de 2-metoxietilo y fenilo, carbonato de 2-etoxietilo y fenilo, carbonato de 2-butoxi etilo y fenilo, carbonato de 2-isobutiloxietilo y fenilo, carbonato de 2-benciloxietilo y fenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etilo y fenilo, carbonato de 2-metoxietilo y p-metilfenilo, carbonato de 2-etoxietilo y p-metilfenilo, carbonato de 2-propoxietilo y p-metilfenilo, carbonato de 2-butoxi etilo y p-metilfenilo, carbonato de 2-isobutiloxietilo y p-metilfenilo, carbonato de 2-benciloxietilo y p-metilfenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etilo y p-metilfenilo, carbonato de 2-metoxietilo y o-metilfenilo, carbonato de 2-etoxietilo y o-metilfenilo, carbonato de 2-propoxietilo y o-metilfenilo, carbonato de 2-butoxi etilo y o-metilfenilo, carbonato de 2-isobutiloxietilo y o-metilfenilo, carbonato de 2-benciloxietilo y o-metilfenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etilo y o-metilfenilo, carbonato de 2-metoxietilo y o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-etoxietilo y o,p-

5 dimetilfenilo, carbonato de 2-propoxietilo y o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-butoxietilo y o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-isobutiloxietilo y o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-benciloxietilo y o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etilo y o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-metoxipropilo y fenilo, carbonato de 2-etoxipropilo y fenilo, carbonato de 2-propoxipropilo y fenilo, carbonato de 2-butoxipropilo y fenilo, carbonato de 2-isobutiloxipropilo y fenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)propilo y fenilo, carbonato de 2-fenil(2-metoxi)etilo y fenilo, carbonato de 2-fenil(2-etoxi)etilo y fenilo, carbonato de 2-fenil(2-propoxi)etilo y fenilo, carbonato de 2-fenil(2-butoxi)etilo y fenilo, carbonato de 2-fenil(2-isobutiloxi)etilo y fenilo, carbonato de 2-fenil(2-(2-etoxietiloxi))etilo y fenilo, carbonato de 1-fenil(2-metoxi)propilo y fenilo, carbonato de 1-fenil(2-etoxi)propilo y fenilo, carbonato de 1-fenil(2-propoxi)propilo y fenilo, carbonato de 1-fenil(2-isobutiloxi)propilo y fenilo, carbonato de 1-fenil(2-metoxi)etilo y fenilo, carbonato de 1-fenil(2-etoxi)etilo y fenilo, carbonato de 1-fenil(2-propoxi)etilo y fenilo, carbonato de 1-fenil(2-butoxi)etilo y fenilo, carbonato de 1-fenil(2-isobutiloxi)etilo y fenilo, carbonato de 1-fenil(2-(2-etoxietiloxi))etilo y fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-metoxi)etilo y fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-etoxi)etilo y fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-propoxi)etilo y fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-butoxi)etilo y fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-isobutiloxi)etilo y fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-benciloxi)etilo y fenilo y carbonato de 1-metil-1-fenil(2-(2-etoxietiloxi))etilo y fenilo. Los compuestos representados por la fórmula general (1) se pueden usar solos o en combinación.

20 El componente catalítico sólido (I) puede incluir un compuesto donador de electrones distinto del componente (A) representado por la fórmula general (1) (en lo sucesivo se puede denominar como el "componente (D)" o el "compuesto donador de electrones (D)"). Los ejemplos del compuesto donador de electrones (D) incluyen haluros de ácido, amidas de ácido, nitrilos, anhídridos de ácido, compuestos diéter, y ésteres de ácidos orgánicos. Se prefiere usar un componente catalítico sólido preparado usando el componente (A) y el componente (D) seleccionado de diésteres carboxílicos tales como diésteres succínicos, diésteres cicloalcanodicarboxílicos, diésteres cicloalquenodicarboxílicos, diésteres malónicos, diésteres malónicos sustituidos con hidrocarburo, y diésteres maleicos, diésteres carboxílicos sustituidos, compuestos que incluyen un grupo éster y un grupo éter, y compuestos diéter, puesto que la actividad de polimerización del componente catalítico sólido y la estereorregularidad del polímero de olefina resultante se pueden mejorar, y el peso molecular y la distribución de pesos moleculares se puede controlar dentro del intervalo deseado. Se prefieren en particular diésteres malónicos tales como malonato de dimetilo y malonato de dietilo, diésteres malónicos sustituidos con hidrocarburo tales como diisobutilmalonato de dimetilo, diisobutilmalonato de dietilo y dibencilidenmalonato de dietilo, diésteres maleicos tales como maleato de dietilo y maleato de di-n-butilo, diésteres cicloalcanodicarboxílicos tales como ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dimetilo y 1,3-diésteres tales como 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, como el componente (D). Estos componentes (D) se pueden usar en combinación.

35 El componente catalítico sólido (I) puede incluir un polisiloxano (en lo sucesivo se puede denominar "componente (E)"). La estereorregularidad o la cristalinidad del polímero resultante se pueden mejorar, y se puede reducir la producción de un polvo fino usando el polisiloxano. Un polisiloxano es un polímero que incluye una unión siloxano (-Si-O-) en la cadena principal, y se denomina también "aceite de silicona". El componente catalítico sólido (I) puede incluir un polisiloxano de tipo cadena, parcialmente hidrogenado, cíclico o modificado, que es líquido o viscoso a temperatura ambiente, y tiene una viscosidad a 25°C de 0,02 a 100 cm²/s (de 2 a 10.000 cSt), y preferiblemente de 0,03 a 5 cm²/s (de 3 a 500 cSt).

40 Los ejemplos de polisiloxano de tipo cadena incluyen poli(dimetilsiloxano) y poli(metilfenilsiloxano). Los ejemplos de polisiloxano parcialmente hidrogenados incluyen poli(metil hidrógeno)siloxanos que tienen un grado de hidrogenación de 10 a 80%. Los ejemplos del polisiloxano cíclico incluyen hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano y 2,4,6-trimetilciclotrisiloxano, 2,4,6,8-tetrametilciclotetrasiloxano.

45 La cantidad de titanio, magnesio, el halógeno y el componente (A) en el componente catalítico sólido (I) no está particularmente limitada. El contenido de titanio en el componente catalítico sólido (I) es de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 8,0% en peso, y más preferiblemente de 1,0 a 8,0% en peso. El contenido de magnesio en el componente catalítico sólido (I) es de 10 a 40% en peso, preferiblemente de 10 a 30% en peso, y más preferiblemente de 13 a 25% en peso. El contenido del halógeno en el componente catalítico sólido (I) es de 20 a 89% en peso, preferiblemente de 30 a 85% en peso, y más preferiblemente de 40 a 75% en peso. El contenido del componente (A) (cuando el componente (I) no incluye el compuesto donador de electrones (D)), o el contenido total del componente (A) y el compuesto donador de electrones (D) (cuando el componente (I) incluye el compuesto donador de electrones (D)) es de 0,5 a 40% en peso, preferiblemente de 1 a 30% en peso y más preferiblemente de 2 a 25% en peso. Cuando el componente (I) incluye el compuesto donador de electrones (D), la relación del contenido del compuesto donador de electrones (D) al contenido del componente (A) es de 0,01 a 50, preferiblemente de 0,1 a 10, y más preferiblemente de 0,2 a 5 (base molar).

60 El componente catalítico sólido (I) puede incluir un reactivo que incluye silicio, fósforo o un metal (p. ej., aluminio) además de los componentes anteriores. Los ejemplos del reactivo incluyen un compuesto organosilícico que incluye una unión Si-O-C, un compuesto organosilícico que incluye una unión Si-N-C, un compuesto de ácido fosfórico que incluye una unión P-O, un compuesto organoaluminico (p. ej., trialquilaluminio, cloruro de dialcoxialuminio, dihaluro de alcoxialuminio y trialcoxialuminio) y un trihaluro de aluminio. Entre estos, se prefieren un compuesto organosilícico que incluye una unión Si-O-C, un compuesto organosilícico que incluye una unión Si-N-C y un compuesto organoaluminico. Cuando el componente catalítico sólido (I) incluye dicho reactivo, la actividad de

polimerización del componente catalítico sólido resultante y la estereorregularidad del polímero resultante se pueden mejorar.

5 Los ejemplos y ejemplos específicos del compuesto organosilícico que incluye una unión Si-O-C y el compuesto organosilícico que incluye una unión Si-N-C, incluyen los mencionados más adelante en conexión con el compuesto organosilícico representado por la fórmula general (3) y el compuesto organosilícico representado por la fórmula general (4). Los ejemplos del compuesto organoaluminico incluyen los mencionados más adelante en relación con el compuesto organoaluminico representado por la fórmula general (2). Estos reactivos se pueden usar solos o en combinación.

10 El componente catalítico sólido (I) que incluye el reactivo puede incluir además un compuesto organosilícico representado por la siguiente fórmula general (7) que incluye un grupo alquilo insaturado.



15 en donde R¹⁴ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo fenilo, un grupo vinilo o un átomo de halógeno, con la condición de que varios R¹⁴ son iguales o diferentes cuando están presentes varios R¹⁴, u es un número entero de 0 a 5, y t es un número entero de 1 a 4. En este caso, la actividad de polimerización del componente catalítico sólido resultante y la respuesta de hidrógeno se pueden mejorar más.

20 El grupo alquilo insaturado se refiere a un grupo vinilo o un grupo alqueno. Los ejemplos del compuesto organosilícico incluyen alquilsilanos que contienen grupo vinilo, alcoxisilanos que contienen grupo vinilo, cicloalquilsilanos que contienen grupo vinilo, fenilsilanos que contienen grupo vinilo, silanos halogenados que contienen grupo vinilo, alquilsilanos halogenados que contienen grupo vinilo, vinilsilanos que contienen grupo alqueno, alquilsilanos que contienen grupo alqueno, alcoxisilanos que contienen grupo alqueno, cicloalquilsilanos que contienen grupo alqueno, fenilsilanos que contienen grupo alqueno, silanos halogenados que contienen grupo alqueno y alquilsilanos halogenados que contienen grupo alqueno. El grupo vinilo está representado por CH₂=CH-, y el grupo alqueno está representado por CH₂=CH-(CH₂)_u-. Entre estos, se prefieren viniltrialquilsilanos, aliltrialquilsilanos, divinildialquilsilanos, dialildialquilsilanos, trivinilalquilsilanos y trialilalquilsilanos, y se prefieren en particular alildimetilvinilsilano, dialildimetilsilano, trialilmetilsilano, di-3-butenildimetilsilano, dialildiclorosilano y aliltrialquilsilano. Estos compuestos organosilícicos que incluyen un grupo alquilo insaturado se pueden usar solos o en combinación.

Método para producir el componente catalítico sólido (I)

30 El componente catalítico sólido (I) de acuerdo con una realización de la invención, se produce poniendo en contacto entre sí un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio, un compuesto halogenado opcional distinto del compuesto de titanio, y el compuesto (A) representado por la fórmula general (1).

35 Los ejemplos del compuesto de magnesio (en lo sucesivo denominado el "componente (B)" o "compuesto de magnesio (B)") usado para producir el componente catalítico sólido de acuerdo con una realización de la invención, incluyen uno o más compuestos de magnesio seleccionados de un dihaluro de magnesio, un dialquilmagnesio, un haluro de alquilmagnesio, un dialcoximagnesio, un diariloximagnesio, un haluro de alcoximagnesio y una sal de magnesio de ácido graso. Entre estos, se prefieren un dihaluro de magnesio, una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcoximagnesio, y un dialcoximagnesio, y es particularmente preferido un dialcoximagnesio.

40 Los ejemplos del dialcoximagnesio incluyen dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, dibutoximagnesio, etoximetoximagnesio, etoxipropoximagnesio y butoxietoximagnesio. Estos dialcoximagnesios se pueden preparar haciendo reaccionar magnesio metal con un alcohol en presencia de un halógeno, o un compuesto metálico que contiene halógeno. Los dialcoximagnesios anteriores se pueden usar solos o en combinación.

45 Se prefiere usar un dialcoximagnesio granular o en polvo cuando se produce el componente catalítico sólido de acuerdo con una realización de la invención. El dialcoximagnesio puede tener una forma indefinida o una forma esférica. Por ejemplo, cuando se usa un dialcoximagnesio esférico, un polvo de polímero obtenido por polimerización tiene una mejor forma de partículas y una distribución de tamaños de partículas estrecha. Esto mejora la capacidad de manipulación del polvo de polímero durante la polimerización, y elimina problemas tales como la obstrucción causada por partículas finas contenidas en el polvo de polímero.

50 No es necesario que el dialcoximagnesio esférico tenga una forma esférica perfecta, sino que puede tener una forma elíptica o una forma de tipo patata. La relación (l/w) del diámetro del eje mayor (l) al diámetro del eje menor (w) del dialcoximagnesio esférico es 3 o menos, preferiblemente de 1 a 2, y más preferiblemente de 1 a 1,5.

55 El tamaño medio de partículas D50 (es decir, el tamaño de partículas en el 50% en la distribución acumulativa en volumen del tamaño de partículas) del dialcoximagnesio medido usando un analizador de distribución de tamaño de partículas de difracción láser/dispersión, preferiblemente es de 1 a 200 μm, y más preferiblemente de 5 a 150 μm. El tamaño de partículas medio del dialcoximagnesio esférico preferiblemente es de 1 a 100 μm, más preferiblemente de 5 a 50 μm, y todavía más preferiblemente de 10 a 40 μm. Se prefiere que el dialcoximagnesio esférico tenga una

distribución del tamaño de partículas estrecha, y tenga un contenido bajo de partículas finas y un contenido bajo de partículas gruesas. Más específicamente, se prefiere que el contenido de partículas que tienen un tamaño de partículas (medido usando un analizador de distribución de tamaños de partículas por difracción láser/dispersión) de 5 µm o menos en el dialcoximagnesio esférico sea 20% o menos, y más preferiblemente 10% o menos. Se prefiere que el contenido de partículas que tienen un tamaño de partículas de 100 µm o más en el dialcoximagnesio esférico sea 10% o menos, y más preferiblemente 5% o menos.

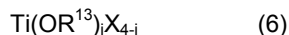
La distribución del tamaño de partículas $\ln(D90/D10)$ (donde, D90 es el tamaño de partículas en el 90% en la distribución acumulativa en volumen del tamaños de partículas, y D10 es el tamaño de partículas en el 10% en la distribución acumulativa en volumen del tamaños de partículas) del dialcoximagnesio esférico preferiblemente es 3 o menos y más preferiblemente 2 o menos. El dialcoximagnesio esférico se puede producir usando el método descrito en los documentos JP-A-58-41832, JP-A-62-51633, JP-A-3-74341, JP-A-4-368391, o JP-A-8-73388.

El compuesto de magnesio (B) se puede usar en forma de una disolución de compuesto de magnesio o una suspensión de compuesto de magnesio. Cuando el compuesto de magnesio (B) es sólido, el compuesto de magnesio (B) se disuelve en un disolvente que pueda disolver el compuesto de magnesio (B) para preparar una disolución de compuesto de magnesio, o se suspende en un disolvente que no pueda disolver el compuesto de magnesio (B) para preparar una suspensión del compuesto de magnesio. Cuando el compuesto de magnesio (B) es líquido, el compuesto de magnesio (B) se puede usar directamente como una disolución del compuesto de magnesio, o se puede disolver en un disolvente que pueda disolver el compuesto de magnesio (B) para preparar una disolución del compuesto de magnesio.

Los ejemplos de un compuesto que puede disolver el compuesto de magnesio (B) sólido incluyen al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, éteres y ésteres. Los ejemplos específicos del compuesto que puede disolver el compuesto de magnesio (B) incluyen alcoholes que tienen de 1 a 18 átomos de carbono tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, 2-etilhexanol, octanol, dodecanol, alcohol octadecílico, alcohol oleílico, alcohol bencílico, alcohol fenilético, alcohol cumílico, alcohol isopropílico, alcohol isopropilbencílico, y etilenglicol; alcoholes que contienen halógeno que tienen de 1 a 18 átomos de carbono tales como triclorometanol, tricloroetanol y triclorohexanol; éteres que tienen de 2 a 20 átomos de carbono tales como éter metílico, éter etílico, éter isopropílico, éter butílico, éter amílico, tetrahidrofurano, éter de bencilo y etilo, éter dibutílico, anisol y éter difenílico; ésteres de ácidos metálicos tales como tetraetoxititanio, tetra-n-propoxititanio, tetraisopropoxititanio, tetrabutoxititanio, tetrahexoxititanio, tetrabutoxicirconio y tetraetoxicirconio. Entre estos, se prefieren alcoholes tales como etanol, propanol, butanol y 2-etilhexanol, y se prefiere en particular el 2-etilhexanol.

Se usa un disolvente hidrocarbonado saturado o un disolvente hidrocarbonado insaturado que no disuelve un compuesto de magnesio como medio que no puede disolver el compuesto de magnesio (B). El disolvente hidrocarbonado saturado o el disolvente hidrocarbonado insaturado es seguro y tienen una alta versatilidad industrial. Los ejemplos del disolvente hidrocarbonado saturado o el disolvente hidrocarbonado insaturado incluyen compuestos hidrocarbonados alifáticos lineales o ramificados que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tales como hexano, heptano, decano y metilheptano, compuestos hidrocarbonados alicíclicos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tales como ciclohexano, etilciclohexano y decahidronaftaleno, y compuestos hidrocarbonados aromáticos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tales como tolueno, xileno y etilbenceno. Entre estos, se prefieren los compuestos hidrocarbonados alifáticos lineales que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tales como hexano, heptano y decano, y compuestos hidrocarbonados aromáticos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tales como tolueno, xileno y etilbenceno. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación.

Los ejemplos del compuesto de titanio (en lo sucesivo se puede denominar "componente (C)" o "compuesto de titanio (C)") usado para producir el componente (I) de acuerdo con una realización de la invención, incluyen un compuesto de titanio tetravalente representado por la siguiente fórmula general (6).



en donde R^{13} es un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que varios R^{13} son iguales o diferentes cuando están presentes varios OR^{13} , X es un átomo de halógeno, con la condición de que varios X son iguales o diferentes cuando están presentes varios X, y j es un número entero de 0 a 4.

El compuesto de titanio tetravalente representado por la fórmula general (6) es un compuesto o dos o más compuestos seleccionados de un alcoxititanio, un haluro de titanio y un haluro de alcoxititanio. Los ejemplos específicos del compuesto de titanio tetravalente incluyen tetrahaluros de titanio tales como tetrafluoruro de titanio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio, trihaluros de alcoxititanio tales como tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de propoxititanio y tricloruro de n-butoxititanio, dihaluros de dialcoxititanio tales como dicloruro de dimetoxititanio, dicloruro de dietoxititanio, dicloruro de dipropoxititanio y dicloruro de di-n-butoxititanio y haluros de trialcóxititanio tales como cloruro de trimetoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de tripropoxititanio y cloruro de tri-n-butoxititanio. Entre estos, se prefieren compuestos de titanio que contienen halógeno, son más preferidos los tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio, y se prefiere en particular el tetracloruro de titanio. Estos compuestos

de titanio se pueden usar solos o en una combinación. El compuesto de titanio tetravalente representado por la fórmula general (6) se puede usar en un estado en el que el compuesto de titanio tetravalente se diluye con un compuesto hidrocarbonado o un compuesto hidrocarbonado halogenado.

5 Se puede usar opcionalmente un compuesto halogenado distinto del compuesto de titanio (C) para producir el componente catalítico sólido (I) de acuerdo con una realización de la invención. Los ejemplos del compuesto de halógeno incluyen compuestos de silicio tetravalente que contienen halógeno. Los ejemplos específicos del compuesto halogenado incluyen tetrahaluros de silano tales como tetraclorosilano (tetracloruro de silicio) y tetrabromosilano, y silanos halogenados que contienen grupo alcoxi tales como metoxitriclorosilano, etoxitriclorosilano, propoxitriclorosilano, n-butoxitriclorosilano, dimetoxidiclorosilano, dietoxidiclorosilano, dipropoxidiclorosilano, di-n-butoxidiclorosilano, trimetoxidiclorosilano, trietoxidiclorosilano, tripropoxidiclorosilano y tri-n-butoxidiclorosilano.

15 El componente (A) usado para producir el componente catalítico sólido (I) de acuerdo con una realización de la invención, es el mismo que el componente (A) incluido en el componente catalítico sólido (I) de acuerdo con una realización de la invención, y se omite su descripción. El compuesto donador de electrones (D) distinto del compuesto (A) que se usa opcionalmente para producir el componente catalítico sólido (I) de acuerdo con una realización de la invención es el mismo que el compuesto donador de electrones (D) que está opcionalmente incluido en el componente catalítico sólido (I) de acuerdo con una realización de la invención, y se omite su descripción. El componente (E) que se usa opcionalmente para producir el componente catalítico sólido (I) de acuerdo con una realización de la invención, es el mismo que el componente (E) que se incluye opcionalmente en el componente catalítico sólido (I) de acuerdo con una realización de la invención, y se omite su descripción.

20 El componente catalítico sólido (I) se puede producir preferiblemente por un método que muele simultáneamente un compuesto de magnesio sólido que no tiene una capacidad reductora, el componente (A) y un haluro de titanio, un método que pone en contacto entre sí un compuesto de haluro de magnesio que incluye un alcohol, el componente (A) y un haluro de titanio, en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte, un método que pone en contacto entre sí un dialcoximagnesio, el componente (A) y un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte, un método que pone en contacto entre sí un compuesto de magnesio que tiene capacidad reductora, el componente (A) y un haluro de titanio, para precipitar un catalizador sólido.

25 Se describen a continuación ejemplos específicos del método para producir el componente catalítico sólido (I). En los siguientes métodos (1) a (16), el compuesto donador de electrones (D) distinto del componente (A) se puede usar en combinación con el componente (A). Los componentes se pueden poner en contacto entre sí en presencia de un reactivo (p. ej., silicio, fósforo o aluminio) y un tensioactivo.

30 (1) Se disuelve un haluro de magnesio en un compuesto de alcoxititanio, y se pone en contacto un compuesto organosilícico con la disolución para obtener un producto sólido. El producto sólido se hace reaccionar con un haluro de titanio, y el componente (A) se hace reaccionar con el producto resultante para producir el componente catalítico sólido (I) para la polimerización de olefinas. En este caso, el componente (I) se puede someter a polimerización preliminar usando un compuesto organoaluminico, un compuesto organosilícico y una olefina.

35 (2) Un haluro de magnesio y un alcohol se hacen reaccionar para obtener una disolución homogénea, y se pone en contacto un anhídrido carboxílico con la disolución homogénea. Un haluro de titanio y el componente (A) se hacen reaccionar con la disolución para obtener un sólido, y un haluro de titanio se pone en contacto con el sólido para producir el componente catalítico sólido (I) para la polimerización de olefinas.

40 (3) Se hacen reaccionar magnesio metal, cloruro de butilo y éter dialquílico para sintetizar un compuesto organomagnésico, y se hace reaccionar un alcoxititanio con el compuesto organomagnésico para obtener un producto sólido. El componente (A) y un haluro de titanio se hacen reaccionar con el producto sólido para producir el componente catalítico sólido (I). En este caso, el componente sólido se puede someter a polimerización preliminar usando un compuesto organoaluminico, un compuesto organosilícico y una olefina para producir el componente catalítico sólido (I).

45 (4) Se hacen reaccionar un compuesto organomagnésico tal como un dialquilmagnesio y un compuesto organoaluminico con un alcohol en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una disolución homogénea, y un compuesto de silicio tal como tetracloruro de silicio se pone en contacto con la disolución para obtener un producto sólido. Se hacen reaccionar un haluro de titanio y el componente (A) con el producto sólido en presencia de un disolvente hidrocarbonado aromático, y se pone en contacto tetracloruro de titanio con el producto resultante para producir el componente catalítico sólido (I).

50 (5) Se hacen reaccionar cloruro magnésico, un tetraalcoxititanio y un alcohol graso en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una disolución homogénea, y se pone en contacto un haluro de titanio con la disolución. Después la mezcla se calienta para precipitar un sólido, y el componente (A) se pone en contacto con el sólido. Después, la mezcla se hace reaccionar con un haluro de titanio para producir el componente catalítico sólido (I).

- 5 (6) Se hacen reaccionar un magnesio metal en polvo, un compuesto de alquilmonohalógeno y yodo, y se hacen reaccionar un tetraalcoxítitanio, un haluro de ácido y un alcohol graso con la mezcla en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una disolución homogénea. Después de añadir el tetracloruro de titanio a la disolución, la mezcla se calienta para precipitar un sólido, y el componente (A) se pone en contacto con el sólido. Después, la mezcla se hace reaccionar con un tetracloruro de titanio para producir el componente catalítico sólido (I).
- 10 (7) Se suspende un dialcoximagnesio en un disolvente hidrocarbonado y se pone en contacto con tetracloruro de titanio. La mezcla se calienta y se pone en contacto con el componente (A) para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente hidrocarbonado, y se pone en contacto con tetracloruro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir el componente catalítico sólido (I). En este caso, el componente sólido se puede calentar en presencia o ausencia de un disolvente hidrocarbonado.
- 15 (8) Se suspende un dialcoximagnesio en un disolvente hidrocarbonado y se pone en contacto con un haluro de titanio y el componente (A) para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente orgánico inerte, y se pone en contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir el componente catalítico sólido (I). En este caso, el componente sólido y un haluro de titanio se pueden poner en contacto entre sí dos o más veces.
- 20 (9) Se muelen simultáneamente un dialcoximagnesio, cloruro de calcio y un compuesto de silicio que contiene grupo alcoxi. El sólido molido resultante se suspende en un disolvente hidrocarbonado, y se hace reaccionar con un haluro de titanio y el componente (A). Se pone en contacto un haluro de titanio con la mezcla para producir el componente catalítico sólido (I).
- 25 (10) Se suspenden un dialcoximagnesio y el componente (A) en un disolvente hidrocarbonado, y se ponen en contacto (se hacen reaccionar) con un haluro de titanio para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente hidrocarbonado, y se pone en contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir el componente catalítico sólido (I).
- (11) Un compuesto alifático de magnesio tal como estearato magnésico se hace reaccionar con un haluro de titanio y el componente (A). Después, se pone en contacto un haluro de titanio con la mezcla para producir el componente catalítico sólido (I).
- 30 (12) Se suspende un dialcoximagnesio en un disolvente hidrocarbonado y se pone en contacto con un haluro de titanio. La mezcla se calienta y se hace reaccionar con el componente (A) para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente hidrocarbonado y se pone en contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir el componente catalítico sólido (I), en donde el cloruro de aluminio se pone en contacto en la etapa de suspensión/contacto o la etapa de contacto/reacción.
- 35 (13) Se hacen reaccionar un dialcoximagnesio, alcohol 2-etilhexílico y dióxido de carbono en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una disolución homogénea. Se hacen reaccionar un haluro de titanio y el componente (A) con la disolución para obtener un sólido. El sólido se disuelve en tetrahidrofurano y precipita un producto sólido. Se hace reaccionar un haluro de titanio con el producto sólido (opcionalmente dos o más veces) para producir el componente catalítico sólido (I). Se puede usar un compuesto de silicio tal como tetrabutoxisilano en la etapa de contacto, la etapa de contacto/reacción o la etapa de disolución.
- 40 (14) se suspenden cloruro magnésico, un compuesto orgánico epoxídico y un compuesto de ácido fosfórico, en un disolvente hidrocarbonado y se calientan hasta obtener una disolución homogénea. Se hacen reaccionar un anhídrido carboxílico y un haluro de titanio con la disolución para obtener un producto sólido. El componente (A) se hace reaccionar con el producto sólido y el producto de reacción resultante se lava con un disolvente hidrocarbonado. Se pone en contacto un haluro de titanio con el producto de reacción para producir el componente catalítico sólido (I).
- 45 (15) Se hacen reaccionar un dialcoximagnesio, un compuesto de titanio y el componente (A) en presencia de un disolvente hidrocarbonado, y se hace reaccionar un compuesto de silicio tal como un polisiloxano con el producto de reacción resultante. Se hacen reaccionar secuencialmente un haluro de titanio y una sal de metal de un ácido orgánico con la mezcla, y se pone en contacto con la mezcla un haluro de titanio para producir el componente catalítico sólido (I).
- 50 (16) Se suspenden un dialcoximagnesio y el componente (A) en un disolvente hidrocarbonado. La suspensión se calienta y se pone en contacto con un haluro de silicio. La mezcla se pone en contacto con un haluro de titanio para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente hidrocarbonado, y se pone en contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir el componente catalítico sólido (I). En este caso, el componente sólido se puede calentar en presencia o ausencia de un disolvente hidrocarbonado.
- 55 Cuando se usan los métodos (1) a (16), se pueden poner en contacto un haluro de titanio y un disolvente hidrocarbonado con el componente catalítico sólido (I) lavado, de 20 a 100°C, la mezcla se puede calentar para llevar a cabo una reacción (reacción secundaria), y lavar con un disolvente orgánico inerte que es líquido a

temperatura ambiente, y la operación anterior se puede repetir de 1 a 10 veces con el fin de mejorar la actividad de polimerización cuando se polimeriza la olefina, y la estereorregularidad del polímero resultante.

El componente (I) de acuerdo con una realización de la invención se puede producir de forma adecuada usando cualquiera de los métodos (1) a (16). Se prefiere usar el método (1), (3), (4), (5), (7), (8) o (10), y en particular preferiblemente el método (3), (4), (7), (8) o (10) puesto que se puede obtener un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas que asegura una alta estereorregularidad. Lo más preferido es producir el componente catalítico sólido (I) suspendiendo un dialcoximagnesio y el componente (A) en un disolvente hidrocarbonado seleccionado de un hidrocarburo lineal, un hidrocarburo alifático ramificado, un hidrocarburo alicíclico y un hidrocarburo aromático, añadiendo la suspensión a un haluro de titanio para llevar a cabo una reacción para obtener un producto sólido, lavando el producto sólido con un disolvente hidrocarbonado y poniendo en contacto un haluro de titanio con el producto sólido en presencia de un disolvente hidrocarbonado.

También se prefiere poner en contacto el componente catalítico sólido (I) obtenido por el método anterior con el compuesto organosilícico que incluye una unión Si-O-C, el compuesto organosilícico que incluye una unión Si-N-C, el compuesto organoaluminico (opcional) y el compuesto organosilícico representado por la fórmula general (7) (opcional). El componente catalítico sólido (I) se pone en contacto con estos compuestos en presencia de un disolvente hidrocarbonado. Después de poner en contacto el componente catalítico sólido (I) con cada componente, la mezcla se lava suficientemente con un disolvente hidrocarbonado para separar los componentes innecesarios. El componente catalítico sólido (I) se puede poner en contacto con los compuestos anteriores de forma repetida. El componente catalítico sólido (I) se pone en contacto con cada componente a una temperatura de -10 a 100°C, preferiblemente de 0 a 90°C, y en particular preferiblemente de 20 a 80°C. El tiempo de contacto es de 1 minuto a 10 horas, preferiblemente de 10 minutos a 5 horas, y en particular preferiblemente de 30 minutos a 2 horas. Los componentes se pueden usar en una relación arbitraria siempre que no afecte adversamente a los efectos ventajosos de la invención. El compuesto organosilícico que incluye una unión Si-O-C, el compuesto organosilícico que incluye una unión Si-N-C y el compuesto organosilícico representado por la fórmula general (7) normalmente se usan en una cantidad de 0,2 a 20 mol, preferiblemente de 0,5 a 10 mol, y en particular preferiblemente de 1 a 5 mol, por mol de los átomos de titanio incluidos en el componente catalítico sólido (I). El compuesto organoaluminico normalmente se usa en una cantidad de 0,5 a 50 mol, preferiblemente de 1 a 20 mol, y en particular preferiblemente de 1,5 a 10 mol, por mol de los átomos de titanio incluidos en el componente catalítico sólido (I).

Se prefiere separar el disolvente del componente catalítico sólido (I) resultante de modo que la relación en peso del disolvente con respecto al componente sólido sea 1/3 o menor, y preferiblemente de 1/6 a 1/20 para obtener un componente sólido en polvo.

La relación de los componentes cuando se produce el componente catalítico sólido (I) se determina dependiendo del método de producción. Por ejemplo, el compuesto de haluro de titanio tetravalente (C) se usa en una cantidad de 0,5 a 100 mol, preferiblemente de 0,5 a 50 mol, y más preferiblemente de 1 a 10 mol, basado en 1 mol del compuesto de magnesio (B). El componente (A) (cuando el componente (I) no incluye el compuesto donador de electrones (D)), o una combinación del componente (A) y el compuesto donador de electrones (D) (cuando el componente (I) incluye el compuesto donador de electrones (D)), se usa en una cantidad de 0,01 a 10 mol, preferiblemente de 0,01 a 1 mol, y más preferiblemente de 0,02 a 0,6 mol, basado en 1 mol del compuesto de magnesio (B). El disolvente se usa en una cantidad de 0,001 a 500 mol, preferiblemente de 0,001 a 100 mol, y más preferiblemente de 0,005 a 10 mol, basado en 1 mol del compuesto de magnesio (B). El polisiloxano (E) se usa en una cantidad de 0,01 a 100 g, preferiblemente de 0,05 a 80 g, y todavía más preferiblemente de 1 a 50 g, basado en 1 mol del compuesto de magnesio (B).

Catalizador de polimerización de olefinas

Un catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención se produce poniendo en contacto entre sí el componente catalítico sólido (I), (II) un compuesto organoaluminico (en lo sucesivo denominado el "componente (F)"), y (III) un compuesto donador de electrones (en lo sucesivo denominado el "componente (G)"). Una olefina se puede polimerizar o copolimerizar en presencia de un catalizador. Obsérvese que el componente (G) no se puede usar cuando el componente catalítico sólido (I) incluye el compuesto organosilícico que incluye una unión Si-O-C, el compuesto organosilícico que incluye una unión Si-N-C o el compuesto organoaluminico (reactivo), o cuando el componente catalítico sólido que incluye el reactivo incluye además el compuesto organosilícico representado por la fórmula general (7). Específicamente, el componente catalítico sólido y el compuesto organoaluminico aseguran una excelente actividad de polimerización y respuesta de hidrógeno incluso cuando no se usa el componente (G).

El compuesto organoaluminico (II) no está particularmente limitado, siempre que el compuesto organoaluminico (II) sea un compuesto representado por la fórmula general (2). Obsérvese que R³ es preferiblemente un grupo etilo o un grupo isobutilo, Q es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un grupo etoxi o un grupo fenoxi, y p es preferiblemente 2, 2,5 o 3, y en particular preferiblemente 3.

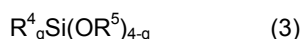
Los ejemplos específicos del compuesto organoaluminico incluyen trialkilaluminios tales como trietilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio y triisobutilaluminio, haluros de alquilaluminio tales como

cloruro de dietilaluminio y bromuro de dietilaluminio e hidruro de dietilaluminio. Entre estos, se prefieren los haluros de alquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio y trialquilaluminios tales como trietilaluminio, tri-n-butilaluminio y triisobutilaluminio, y se prefieren en particular trietilaluminio y triisobutilaluminio. Estos compuestos organoaluminicos se pueden usar solos o en combinaci3n.

5 Los ejemplos del compuesto donador de electrones externo (III) usado para producir el catalizador de polimerizaci3n de olefinas de acuerdo con una realizaci3n de la invenci3n, incluyen compuestos org3nicos que incluyen un 3tomo de ox3geno o un 3tomo de nitr3geno. Los ejemplos de los compuestos org3nicos que incluyen un 3tomo de ox3geno o un 3tomo de nitr3geno incluyen alcoholes, fenoles, 3teres, 3steres, cetonas, haluros de 3cido, aldehidos, aminas, amidas, nitrilos, isocianatos y compuestos organosil3cicos. El compuesto donador de electrones externo (III) puede ser un compuesto organosil3cico que incluye una uni3n Si-O-C o un compuesto de aminosilano que incluye una uni3n Si-N-C. Obs3rvase que el compuesto (A) (compuesto de 3ter-carbonato) se puede usar como un compuesto donador de electrones externo.

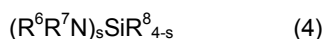
Entre estos, se prefieren 3steres tales como benzoato de etilo, p-metoxibenzoato de etilo, p-etoxibenzoato de etilo, p-toluato de metilo, p-toluato de etilo, anisato de metilo y anisato de etilo, di3teres, compuestos organosil3cicos que incluyen una uni3n Si-O-C, y compuestos de aminosilano que incluyen una uni3n Si-N-C, y son preferidos en particular compuestos organosil3cicos que incluyen una uni3n Si-O-C, compuestos de aminosilanos que incluyen una uni3n Si-N-C, y 1,3-di3teres sustituidos en 2.

Los ejemplos del compuesto organosil3cicos que incluyen una uni3n Si-O-C y se pueden usar como el compuesto donador de electrones externo (III) incluyen un compuesto alcoxisilano representado por la siguiente f3rmula general (3).



en donde R^4 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 3tomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 3tomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo alquilamino que tiene de 1 a 12 3tomos de carbono, o un grupo dialquilamino que tiene de 1 a 12 3tomos de carbono, con la condici3n de que varios R^4 son iguales o diferentes cuando est3n presentes varios R^4 , R^5 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 3tomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 3tomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, con la condici3n de que varios R^5 son iguales o diferentes cuando est3n presentes varios R^5 , y q es un n3mero entero de 0 a 3.

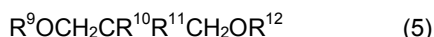
Los ejemplos del compuesto de aminosilano que incluyen una uni3n Si-N-C y se puede usar como el compuesto donador de electrones externo (III) incluyen un compuesto de aminosilano representado por la siguiente f3rmula general (4).



en donde R^6 y R^7 son un 3tomo de hidr3geno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 3tomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 3tomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 3tomos de carbono, o un grupo arilo, con la condici3n de que R^6 y R^7 son iguales o diferentes, y opcionalmente est3n unidos entre s3 para formar un anillo, R^8 es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 3tomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 3tomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 3tomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo aliloxi, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 3tomos de carbono, un grupo arilo, un grupo ariloxi o un derivado de los mismos, con la condici3n de que varios R^8 son iguales o diferentes cuando est3n presentes varios R^8 , y s es un n3mero entero de 1 a 3.

Los ejemplos del compuesto organosil3cico incluyen fenilalcoxisilanos, alquilalcoxisilanos, fenilalquilalcoxisilanos, cicloalquilalcoxisilanos, alquil(cicloalquil)alcoxisilanos, (alquilamino)alcoxisilanos, alquil(alquilamino)alcoxisilanos, cicloalquil(alquilamino)alcoxisilanos, tetraalcoxisilanos, tetrakis(alquilamino)silanos, alquiltris(alquilamino)silanos, dialquilbis(alquilamino)silanos y trialquil(alquilamino)silanos. Los ejemplos espec3ficos del compuesto organosil3cico incluyen feniltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, bis(2-etilhexil)dimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, dicitrohexildimetoxisilano, ciclohexilciclopentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, bis(etilamino)metiletilsilano, t-butilmetilbis(etilamino)silano, bis(etilamino)dicitrohexilsilano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(metilamino)(metilciclopentilamino)metilsilano, dietilaminotrietoxisilano, bis(ciclohexilamino)dimetoxisilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, bis(perhidroquinolino)dimetoxisilano y etil(isoquinolino)dimetoxisilano. Entre estos, se prefieren feniltrimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, t-butilmetilbis(etilamino)silano, bis(etilamino)dicitrohexilsilano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano y dietilaminotrietoxisilano.

Los 1,3-diéteres sustituidos en 2 se seleccionan de un compuesto diéter representado por la siguiente fórmula general (5).



5 en donde R^{10} y R^{11} son un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilamino que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo dialquilamino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R^{10} y R^{11} son iguales o diferentes y opcionalmente están unidos entre sí para formar un anillo, y R^9 y R^{12} son un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R^9 y R^{12} son iguales o diferentes.

Los ejemplos específicos de los 1,3-diéteres sustituidos en 2 incluyen 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(cicloheximetil)-1,3-dimetoxipropano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. Entre estos, se prefieren el 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinación.

Método de polimerización de olefinas

En una realización de la invención, se polimeriza o copolimeriza una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas. Los ejemplos de la olefina incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinilciclohexano. Estas olefinas se pueden usar solas o en combinación. Entre estas, se prefieren el etileno, propileno y 1-buteno. Una olefina particularmente preferida es el propileno.

Quando se polimeriza propileno, el propileno se puede copolimerizar con otra olefina. Los ejemplos de la olefina copolimerizada con propileno incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinilciclohexano. Estas olefinas se pueden usar solas o en combinación. Entre estas, se prefieren el etileno y 1-buteno.

30 La relación de cada componente no está particularmente limitada siempre que no se afecten de forma adversa los efectos ventajosos de la invención. El compuesto organoaluminico (F) normalmente se usa en una cantidad de 1 a 2000 mol, y preferiblemente de 50 a 1000 mol, por mol de átomos de titanio incluidos en el componente catalítico sólido (I). El compuesto donador de electrones externo (G) se usa en una cantidad de 0,002 a 10 mol, preferiblemente de 0,01 a 2 mol, y en particular preferiblemente de 0,01 a 0,5 mol, por mol del componente (F).

35 Los componentes se pueden poner en contacto entre sí en un orden arbitrario. Es deseable añadir el compuesto organoaluminico (F) al sistema de polimerización, y poner en contacto el componente (I) con el compuesto organoaluminico (F). La olefina se puede polimerizar en presencia o ausencia de un disolvente orgánico. El monómero olefínico tal como el propileno se puede usar en un estado gaseoso o un estado líquido. La temperatura de polimerización es 200°C o menos, y preferiblemente 100°C o menos. La presión de polimerización es 10 MPa o menos, y preferiblemente 5 MPa o menos. Se puede usar un método de polimerización continuo o un método de polimerización semicontinuo. La reacción de polimerización se puede realizar en una etapa, o dos o más etapas.

45 Quando se polimeriza la olefina usando el catalizador que incluye el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, el compuesto organoaluminico, y el compuesto donador de electrones externo (en lo sucesivo se puede denominar "polimerización principal"), se desea efectuar una polimerización preliminar antes de la polimerización principal con el fin de mejorar más la actividad catalítica, la estereorregularidad, y las propiedades de las partículas de polímero resultantes. Se puede usar la olefina que se somete a la polimerización principal o un monómero tal como estireno, para la polimerización preliminar.

50 Los componentes y el monómero se pueden poner en contacto entre sí en un orden arbitrario durante la polimerización preliminar. Obsérvese que es preferible añadir el compuesto organoaluminico (F) al sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de olefina gaseosa, poner en contacto el componente catalítico sólido (I) con el componente (F), y después poner en contacto la olefina (p. ej., propileno) o una mezcla de propileno y una o más olefinas adicionales con la mezcla.

55 Quando se lleva a cabo la polimerización preliminar usando el componente (G), es deseable añadir el componente (F) al sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de olefina gaseosa, poner en contacto el componente (G) con el componente (F), poner en contacto el componente catalítico sólido (I) con la mezcla, y después poner en contacto la olefina (p. ej., propileno) o una mezcla de propileno y una o más olefinas adicionales con la mezcla.

5 Cuando se produce un copolímero de bloques de propileno, se llevan a cabo dos o más etapas de polimerización. El propileno normalmente se polimeriza en la primera etapa en presencia del catalizador de polimerización, y el etileno y propileno copolimerizan en la segunda etapa. Se puede copolimerizar o polimerizar una α -olefina distinta del propileno en la segunda etapa o subsiguiente. Los ejemplos de la α -olefina incluyen etileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclohexano, 1-hexeno y 1-octeno. Específicamente, la temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización en la primera etapa se ajustan de modo que el contenido de bloques de polipropileno es de 20 a 80% en peso. En la segunda etapa, se introducen el etileno y propileno o una α -olefina adicional, y se polimerizan de modo que el contenido de bloques de caucho (p. ej., caucho de etileno-propileno (EPR)) es de 20 a 80% en peso. La temperatura de polimerización en la primera etapa y en la segunda etapa es preferiblemente 200°C o menos, y preferiblemente 100°C o menos. La presión de polimerización es 10 MPa o menos, y preferiblemente 5 MPa o menos. El tiempo de polimerización en cada etapa de polimerización (o el tiempo de permanencia cuando se usa la polimerización continua) normalmente es de 1 minuto a 5 horas.

15 Los ejemplos del método de polimerización incluyen un método de polimerización en suspensión que usa un disolvente hidrocarbonado inerte tal como ciclohexano o heptano, un método de polimerización en masa que usa un disolvente tal como propileno licuado, y un método de polimerización en fase de vapor, en el que sustancialmente no se usa disolvente. El método de polimerización en masa y el método de polimerización en fase de vapor son preferidos.

20 Se conjetura que el compuesto de éter-carbonato representado por la fórmula general (1) se configura de modo que el átomo de oxígeno carbonílico del grupo carbonato que tiene una capacidad de coordinación alta y el átomo de oxígeno del éter del grupo éter que tiene una capacidad de coordinación baja, se controlan a una distancia adecuada en una dirección de coordinación adecuada por un átomo de carbono que tiene impedimento estérico, y se coordinan selectivamente con un sitio adecuado en el compuesto de magnesio. Por lo tanto, la posición de soporte del compuesto de titanio que forma el sitio activo está restringida, y se pueden formar selectivamente un gran número de sitios activos de titanio que aseguren estereorregularidad y alta actividad. El átomo de oxígeno del éter del grupo éter es fácilmente eliminado del sitio de coordinación debido a la capacidad de coordinación baja. Por lo tanto, el sitio activo del titanio se proporciona con un grado moderado de libertad, y se previene una situación en la que la distribución de pesos moleculares se vuelve innecesariamente estrecha. Puesto que el componente catalítico sólido (I) incluye el compuesto de éter-carbonato representado por la fórmula general (1) como un compuesto donador de electrones, se puede obtener un polímero de olefina que tenga una distribución de pesos moleculares moderada con rendimiento alto.

Ejemplos

La invención se describe con más detalle a continuación mediante ejemplos. Obsérvese que los siguientes ejemplos tienen solo propósitos de ilustración.

Ejemplo de producción 1

35 Síntesis de carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo

Se disolvieron 50 g de cloroformiato de fenilo y 33 ml de 2-etoxietanol en 300 ml de diclorometano. Después de enfriar la disolución a 0°C usando agua helada, se añadieron gota a gota 48 ml de trietilamina a la disolución a lo largo de 30 minutos. Después de la adición gota a gota, la mezcla se calentó lentamente a temperatura ambiente a lo largo de 1 hora, y se hizo reaccionar durante 12 horas. Después de completarse la reacción, el producto de reacción se purificó por separación en columna y destilación para obtener 21 g de un producto.

40 El producto se sometió a análisis por RMN ^1H , y se encontró que los valores de los desplazamientos químicos de la RMN ^1H eran 1,25 (t, 3H), 3,58 (q, 2H), 3,73 (m, 2H), 4,40 (t, 2H), 7,17-7,41 (m, 5H). Se confirmó, por lo tanto, que el producto era el carbonato de 2-etoxietilo y fenilo. La pureza del carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo resultante determinada por GC era 96,9%.

45 Ejemplo de producción 2

Síntesis de carbonato de 2-benciloxietilo y 1-fenilo

Se disolvieron 50 g de cloroformiato de fenilo y 51,9 ml de 2-benciloxietanol en 300 ml de diclorometano. Después de enfriar la disolución a 0°C usando agua helada, se añadieron gota a gota 48 ml de trietilamina a la disolución a lo largo de 30 minutos. Después de la adición gota a gota, la mezcla se calentó lentamente a temperatura ambiente a lo largo de 1 hora, y se hizo reaccionar durante 12 horas. Después de completarse la reacción, el producto de reacción se purificó por separación en columna y destilación para obtener 28 g de un producto.

55 El producto se sometió a análisis por RMN ^1H , y se encontró que los valores de los desplazamientos químicos de la RMN ^1H eran 3,73 (m, 2H), 4,40-4,50 (m, 4H), 7,17-7,48 (m, 10H). Se confirmó, por lo tanto, que el producto era el carbonato de 2-benciloxietilo y 1-fenilo. La pureza del carbonato de 2-benciloxietilo y 1-fenilo resultante determinada por GC era 97,5%.

Ejemplo de producción 3

Síntesis de carbonato de 2-etoxietilo y 1-metilo

Se añadieron gota a gota 100 g de 2-etoxietanol a una mezcla de 700 g de carbonato de dimetilo y 230 g de carbonato potásico a 25°C en una atmósfera de nitrógeno. Después la mezcla se agitó durante 16 horas y se filtró. El filtrado se concentró, se purificó por destilación a vacío para obtener 74 g de un producto.

El producto se sometió a análisis por RMN ¹H, y se encontró que los valores de los desplazamientos químicos de la RMN ¹H eran 1,16 (t, 3H), 3,49 (q, 2H), 3,60-3,63 (m, 2H), 3,74 (s, 3H), 4,22-4,27 (m, 2H). Se confirmó, por lo tanto, que el producto era el carbonato de 2-etoxietilo y 1-metilo. La pureza del carbonato de 2-etoxietilo y 1-metilo resultante determinada por GC era 99,0%.

10 Ejemplo de producción 4

Síntesis de carbonato de 2-metoxietilo y 1-metilo

Se añadieron gota a gota 100 g de 2-metoxietanol a una mezcla de 830 g de carbonato de dimetilo y 270 g de carbonato potásico a 25°C en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó durante 16 horas y se filtró. El filtrado se concentró, se purificó por destilación a vacío para obtener 61 g de un producto.

15 El producto se sometió a análisis por RMN ¹H, y se encontró que los valores de los desplazamientos químicos de la RMN ¹H eran 3,34 (s, 3H), 3,55-3,60 (m, 2H), 3,74 (s, 3H), 4,22-4,26 (m, 2H). Se confirmó, por lo tanto, que el producto era el carbonato de 2-metoxietilo y 1-metilo. La pureza del carbonato de 2-metoxietilo y 1-metilo resultante determinada por GC era 99,0%.

Ejemplo de producción 5

20 Síntesis de carbonato de 2-etoxietilo y 1-(p-metilfenilo)

Se añadieron 62,7 g de piridina a una disolución de 29 g de 2-etoxietanol en 1000 ml de diclorometano a 0°C. Después se añadieron gota a gota 45 g de ácido p-tolilclorofórmico a la mezcla a 0°C. Después de agitar la mezcla a 20°C durante 16 h, la reacción se terminó por adición de agua, y la capa orgánica se extrajo con diclorometano. El extracto se lavó con agua salina y una disolución acuosa de hidrogenocarbonato sódico, se concentró y se purificó por destilación a vacío para obtener 41 g de un producto.

25 El producto se sometió a análisis por RMN ¹H, y se encontró que los valores de los desplazamientos químicos de la RMN ¹H eran 1,27 (t, 3H), 2,37 (s, 3H), 3,60 (q, 2H), 3,72-3,76 (m, 2H), 4,38-4,43 (m, 2H), 7,06-7,10 (m, 2H), 7,19 (d, 2H). Se confirmó, por lo tanto, que el producto era el carbonato de 2-etoxietilo y 1-(p-metilfenilo). La pureza del carbonato de 2-etoxietilo y 1-(p-metilfenilo) resultante determinada por GC era 98%.

30 Ejemplo 1

Síntesis del componente catalítico sólido (A)

Un matraz de 500 ml equipado con un agitador, del cual la atmósfera interior se había sustituido suficientemente por nitrógeno gaseoso, se cargó con 10 g (87,4 mmol) de dietoximagnesio y 55 ml de tolueno para preparar una suspensión. Después de añadir 30 ml de tetracloruro de titanio y 3,21 g (15,3 mmol) de carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo a la suspensión, la mezcla se calentó a 90°C. La mezcla se hizo reaccionar a 90°C durante 90 minutos. Tras completarse la reacción, se separó el líquido sobrenadante. Después de añadir 20 ml de TiCl₄, la mezcla se hizo reaccionar a 100°C durante 2 horas. Tras completarse la reacción, el producto de reacción resultante se lavó 4 veces con 75 ml de tolueno (100°C). La mezcla se lavó seis veces con 75 ml de n-heptano (40°C) para obtener un componente catalítico sólido (A). El contenido de titanio en el componente catalítico sólido se midió después de separación de sólido-líquido, y se encontró que era 3,2% en peso.

Preparación del catalizador de polimerización y evaluación de la polimerización

45 Un autoclave de 2,0 litros equipado con un agitador, del cual la atmósfera interior se había sustituido completamente por nitrógeno gaseoso, se cargó con 1,32 mmol de trietilaluminio, 0,13 mmol de dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS), y el componente catalítico sólido (A) (0,0026 mmol basado en átomos de titanio) para preparar el catalizador de polimerización. Después de añadir 1,5 litros de hidrógeno gaseoso y 1,4 litros de propileno licuado, se llevó a cabo la polimerización preliminar a 20°C durante 5 minutos. La mezcla se calentó a 70°C y se polimerizó durante 1 hora. La tabla 1 muestra la actividad de polimerización por gramo de componente catalítico sólido, el contenido soluble en p-xileno (XS) en el polímero resultante, el índice de fluidez (MFR) del polímero y la distribución de pesos moleculares del polímero.

50 Actividad de polimerización por gramo de componente catalítico sólido

La actividad de polimerización por gramo del componente catalítico sólido se calculó usando la siguiente expresión.

Actividad de polimerización (g pp/g catalizador) = masa (g) de polímero/masa (g) de componente catalítico sólido

Medición del contenido soluble en xilenos (XS) en el polímero

5 Un matraz equipado con un agitador se cargó con 4,0 g del polímero (polipropileno) y 200 ml de p-xileno. La temperatura exterior se aumentó para ser igual o mayor que el punto de ebullición (aproximadamente 150°C) del xileno, y el polímero se disolvió a lo largo de 2 horas mientras se mantenía el p-xileno contenido en el matraz a una temperatura (de 137 a 138°C) inferior al punto de ebullición. La disolución se enfrió a 23°C a lo largo de 1 hora, y se separaron por filtración un componente insoluble y un componente soluble. Se recogió una disolución del componente soluble y se evaporó el p-xileno calentando y secando a presión reducida. El peso del residuo (componente soluble en xileno) se calculó como un valor (% en peso) respecto al peso del polímero (polipropileno), y se consideró como el contenido soluble en xileno (XS).

Índice de fluidez (MFR) del polímero

El índice de fluidez (MFR) del polímero se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (JIS K 7210).

Medición de la distribución de pesos moleculares del polímero

15 La distribución de pesos moleculares del polímero se evaluó por la relación (Mw/Mn) del peso molecular medio ponderado (Mw) al peso molecular medio numérico (Mn) medido por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC) ("Alliance GPC/V2000" fabricado por Waters) en las siguientes condiciones.

Disolvente: o-diclorobenceno (ODCB)

Temperatura de medición: 140°C

20 Columna: ST-806×3, HT-803×1 (fabricada por Showa Denko K.K.)

Concentración de la muestra: 1 mg/ml de ODCB (10 mg/10 ml de ODCB)

Cantidad de inyección: 0,5 ml

Caudal: 1,0 ml/min

Ejemplo 2

25 Se preparó un catalizador de polimerización, y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 0,13 mmol de diisopropildimetoxisilano (DIPDMS) en lugar de 0,13 mmol de dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Síntesis del componente catalítico sólido (B)

30 Se preparó un componente catalítico sólido (B) de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 15,3 mmol de benzoato de 2-etoxietilo disponible en el comercio, en lugar de 15,3 mmol de carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

35 Se preparó un catalizador de polimerización y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalítico sólido (B) en lugar del componente catalítico sólido (A). El contenido de titanio en el componente catalítico sólido era 3,5% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

40 Se preparó un catalizador de polimerización y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó diisopentildimetoxisilano (DIPDMS) en lugar de dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 3

Síntesis del componente catalítico sólido (C)

45 Se preparó un componente catalítico sólido (C) de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 15,3 mmol de carbonato de 2-benciloxietilo y 1-fenilo obtenido en el ejemplo de producción 2, en lugar de 15,3 mmol de carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

Se preparó un catalizador de polimerización y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalítico sólido (C) en lugar del componente catalítico sólido (A). El

contenido de titanio en el componente catalítico sólido era 2,9% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 4

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

- 5 Se preparó un catalizador de polimerización, y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 3, excepto que se usaron 0,13 mmol de diisopropildimetoxisilano (DIPDMS) en lugar de 0,13 mmol de dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 5

Preparación del componente catalítico sólido (D)

- 10 Un matraz de fondo redondo de 500 ml, del cual la atmósfera interior se había sustituido suficientemente por nitrógeno, se cargó con 120 ml de n-heptano purificado. Después de añadir 15 g de cloruro de magnesio anhidro y 106 ml de $Ti(O-n-Bu)_4$, la mezcla se hizo reaccionar a 90°C durante 1,5 h para obtener una disolución homogénea. La disolución se enfrió a 40°C. Después de añadir 24 ml de poli(metil hidrógeno)siloxano (viscosidad: 20 cSt) mientras se mantenía la disolución a 40°C, la mezcla se sometió a una reacción de precipitación durante 5 horas. El producto sólido precipitado se lavó suficientemente con n-heptano purificado. Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador, del cual la atmósfera interior se había sustituido suficientemente por nitrógeno, se cargó con 40 g del producto sólido, y se añadió n-heptano purificado al matraz de modo que la concentración del producto sólido era 200 mg/ml. Después de añadir 12 ml de $SiCl_4$, la mezcla se hizo reaccionar a 90°C durante 3 horas. El producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano purificado, y el n-heptano purificado se añadió al matraz de modo que la concentración del producto de reacción era 100 mg/ml.

- Después de añadir 10 mmol de carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo del ejemplo de producción 1, la mezcla se hizo reaccionar a 70°C durante 1 hora. El producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano purificado seguido de la adición de 100 ml de n-heptano purificado. Después de añadir 20 ml de $TiCl_4$, la mezcla se hizo reaccionar a 95°C durante 3 horas. Tras completarse la reacción, se separó el líquido sobrenadante. Después de añadir 20 ml de $TiCl_4$, la mezcla se hizo reaccionar a 100°C durante 2 horas. El producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano purificado. El producto sólido resultante se secó a presión reducida para obtener un componente catalítico sólido (D) en polvo. El contenido de titanio en el componente catalítico sólido (D) era 3,4% en peso.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

- 30 Se preparó un catalizador de polimerización y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalítico sólido (D) en lugar del componente catalítico sólido (A). Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Preparación del componente catalítico sólido (E)

- 35 Se preparó un componente catalítico sólido (E) de la misma forma que en el ejemplo 5, excepto que se usaron 10 mmol de benzoato de 2-etoxietilo, en lugar de 10 mmol de carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

- 40 Se preparó un catalizador de polimerización y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalítico sólido (E) en lugar del componente catalítico sólido (A). El contenido de titanio en el componente catalítico sólido era 3,7% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 1.

Ejemplo 6

Preparación del componente catalítico sólido (F)

- 45 Se preparó un componente catalítico sólido (F) de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 15,3 mmol de carbonato de 2-etoxietilo y 1-metilo obtenido en el ejemplo de producción 3, en lugar de 15,3 mmol de carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

- 50 Se preparó un catalizador de polimerización y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalítico sólido (F) en lugar del componente catalítico sólido (A). El contenido de titanio en el componente catalítico sólido era 1,7% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 7

Preparación del componente catalítico sólido (G)

5 Se preparó un componente catalítico sólido (G) de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 15,3 mmol de carbonato de 2-etoxietilo y 1-metilo obtenido en el ejemplo de producción 4, en lugar de 15,3 mmol de carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

10 Se preparó un catalizador de polimerización y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalítico sólido (G) en lugar del componente catalítico sólido (A). El contenido de titanio en el componente catalítico sólido era 1,5% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 8

Preparación del componente catalítico sólido (H)

15 Se preparó un componente catalítico sólido (H) de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 15,3 mmol de carbonato de 2-etoxietilo y 1-(p-metilfenilo) obtenido en el ejemplo de producción 5, en lugar de 15,3 mmol de carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

20 Se preparó un catalizador de polimerización y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalítico sólido (H) en lugar del componente catalítico sólido (A). El contenido de titanio en el componente catalítico sólido era 2,7% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 9

Preparación del componente catalítico sólido (I)

25 Un matraz de 200 ml equipado con un agitador, del cual la atmósfera interior se había sustituido suficientemente por nitrógeno gaseoso, se cargó con 5,6 g del componente catalítico sólido obtenido en el ejemplo 1 y 70 ml de heptano para preparar una suspensión. La suspensión se calentó a 30°C. Se añadieron secuencialmente 6 mmol de divinildimetilsilano, 18 mmol de trietilaluminio, y 6 mmol de dicitlopentildimetoxisilano a la suspensión con agitación. Después de añadir 15 ml de heptano, la mezcla se hizo reaccionar a 30°C durante 2 horas. Después de completarse la reacción, se separó el líquido sobrenadante por decantación. El componente sólido en el matraz se lavó tres veces con 150 ml de heptano (30°C) para obtener un componente catalítico sólido (I). El contenido de titanio en el
30 componente catalítico sólido era 2,0% en peso.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

35 Se preparó un catalizador de polimerización, y la polimerización se llevó a cabo (evaluó) de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalítico sólido (I) en lugar del componente catalítico sólido (A), y no se añadieron 0,13 mmol de dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS). Específicamente, el catalizador de polimerización se formó mediante el componente catalítico sólido (I) y trietilaluminio. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 10

Síntesis del componente catalítico sólido (J)

40 Un matraz de 500 ml equipado con un agitador, del cual la atmósfera interior se había sustituido suficientemente por nitrógeno gaseoso, se cargó con 10 g (87,4 mmol) de dietoximagnesio, 55 ml de tolueno, 30 ml de tetracloruro de titanio y 3,8 g (15,3 mmol) de diisobutilmalonato de dietilo. La mezcla se calentó a 100°C. La mezcla se hizo reaccionar a 100°C durante 90 minutos. Tras completarse la reacción, el producto de reacción resultante se lavó 4 veces con 75 ml de tolueno (100°C). Después de añadir 100 ml de una disolución en tolueno de tetracloruro de titanio al 10% en volumen y 2,64 mmol de carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo, la mezcla se calentó a 100°C, y se
45 hizo reaccionar durante 15 minutos con agitación. Tras completarse la reacción, el producto de reacción resultante se lavó una vez con tolueno (100°C). Después de repetir la operación anterior dos veces, la mezcla se lavó seis veces con 75 ml de n-heptano (40°C) para obtener un componente catalítico sólido (J). El componente catalítico sólido (J) se sometió a separación de sólido-líquido, y se midió el contenido de titanio, el contenido de diisobutilmalonato de dietilo y el contenido de carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo, y se encontró que era 1,7% en peso, 7,7% en peso y 4,2% en peso, respectivamente.
50

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

Se preparó un catalizador de polimerización y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalítico sólido (J) en lugar del componente catalítico sólido (A). Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 2.

5 Ejemplo 11

Síntesis del componente catalítico sólido (K)

10 Un matraz de 500 ml equipado con un agitador, del cual la atmósfera interior se había sustituido suficientemente por nitrógeno gaseoso, se cargó con 10 g (87,4 mmol) de dietoximagnesio, 55 ml de tolueno, 30 ml de tetracloruro de titanio y 15,3 mmol de bencilidenmalonato de dietilo, y 2,2 mmol de carbonato de (2-etoxietilo) y (p-metilfenilo). La mezcla se calentó a 100°C. La mezcla se hizo reaccionar a 100°C durante 90 minutos. Tras completarse la reacción, el producto de reacción resultante se lavó 4 veces con 75 ml de tolueno (100°C). Después de añadir 100 ml de una disolución en tolueno de tetracloruro de titanio al 10% en volumen, la mezcla se calentó a 100°C y se hizo reaccionar durante 15 minutos con agitación. Tras completarse la reacción, el producto de reacción resultante se lavó una vez con tolueno (100°C). Después de repetir la operación anterior dos veces, la mezcla se lavó seis veces con 75 ml de n-heptano (40°C) para obtener un componente catalítico sólido (K). El componente catalítico sólido (K) se sometió a separación de sólido-líquido, y se midió el contenido de titanio, el contenido de bencilidenmalonato de dietilo y el contenido de carbonato de (2-etoxietilo) y (p-metilfenilo), y se encontró que era 2,2% en peso, 9,2% en peso y 3,1% en peso, respectivamente.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

20 Se preparó un catalizador de polimerización y se llevó a cabo (evaluó) la polimerización de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalítico sólido (K) en lugar del componente catalítico sólido (A). Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla 2.

Tabla 1

Ejemplo	Donador interno	Donador externo	Actividad de polimerización (g-PP/g-cat.)	XS (% en peso)	MFR (g/10 min)	Mw/Mn
Ejemplo 1	carbonato de 2-etoxietilo y fenilo	DCPDMS	43.500	0,9	2,1	5,2
Ejemplo 2	carbonato de 2-etoxietilo y fenilo	DIPDMS	45.800	1,1	4,2	4,7
Ejemplo comparativo 1	benzoato de 2-etoxietilo	DCPDMS	28.700	3,3	8,5	6,3
Ejemplo comparativo 2	benzoato de 2-etoxietilo	DIPDMS	30.400	3,5	16	5,5
Ejemplo 3	carbonato de 2-benciloxietilo y fenilo	DCPDMS	55.000	0,8	2,5	5,5
Ejemplo 4	carbonato de 2-benciloxietilo y fenilo	DIPDMS	49.500	1,0	5,1	4,9
Ejemplo 5	carbonato de 2-etoxietilo y fenilo	DCPDMS	38.500	1,0	2,7	4,7
Ejemplo comparativo 3	benzoato de 2-etoxietilo	DCPDMS	17.000	2,8	5,3	5,7

Tabla 2

Ejemplo	Donador interno	Donador externo	Actividad de polimerización	XS (% en peso)	MFR (g/10 min)	Mw/Mn
Ejemplo 6	carbonato de 2-etoxietilo y 1-metilo	DCPDMS	40.700	0,8	1,9	5,6
Ejemplo 7	carbonato de 2-etoxietilo y 1-metilo	DCPDMS	32.600	0,8	1,8	5,4
Ejemplo 8	carbonato de 2-etoxietilo y 1-(p-metilfenilo)	DCPDMS	41.300	1,1	2,1	6,0
Ejemplo 9	carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo + DVDMS+TEA+DCPDMS	-	56.800	2,5	4,0	6,0
Ejemplo 10	diisobutilmalonato de dietilo + carbonato de 2-etoxietilo y 1-fenilo	DCPDMS	53.900	1,4	3,0	5,5
Ejemplo 11	carbonato de 2-etoxietilo y p-metilfenilo + bencilidenmalonato de dietilo	DCPDMS	55.500	1,4	2,9	5,4

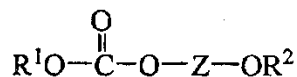
DVDMS: divinildimetilsilano, TEA: trietilaluminio

Aplicabilidad industrial

5 El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con las realizaciones de la invención permite producir un polímero de olefina que tiene un peso molecular y distribución de pesos moleculares moderados que corresponden a la solicitud con alto rendimiento mientras se mantiene una alta estereorregularidad. Por lo tanto, el catalizador de polimerización de olefinas permite proporcionar una poliolefina para fines generales económica que se puede producir usando una máquina de moldeo existente, y también puede ser útil para la producción de un copolímero de olefina de alto rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas que comprende titanio, magnesio, un halógeno y un compuesto representado por una fórmula general (1),



(1)

5 en donde R¹ y R² son un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal sustituido con halógeno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina por un átomo de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina por un átomo de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina por un átomo de carbono, o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, con la condición de que R¹ y R² son iguales o diferentes, el grupo hidrocarbonado que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina por un grupo C=N, el grupo hidrocarbonado que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina por un grupo carbonilo, y el grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina por un grupo C=P, y Z es un grupo conector que incluye un átomo de carbono o una cadena de carbonos.

25 2. El componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en donde Z es un grupo alqueno lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinileno, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de oxígeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono.

3. El componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en donde Z es un grupo alqueno lineal que tiene 2 átomos de carbono, un grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinileno, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal sustituido con halógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, dos átomos de oxígeno unidos a Z están unidos por una cadena de carbonos, y la cadena de carbonos incluye dos átomos de carbono.

4. El componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde R¹ es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que

tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

5. El componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en donde R² es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal sustituido con halógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

6. El componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en donde R² es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por -CH₂-, un grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por -CH₂-, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por -CH₂-, un grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina por -CH₂-, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por -CH₂-, un grupo cicloalqueno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por -CH₂-, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por -CH₂-, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina por -CH₂-, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que termina por -CH₂-.

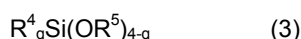
7. Un catalizador de polimerización de olefinas que comprende (I) el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y (II) un compuesto organoaluminico representado por una fórmula general (2),



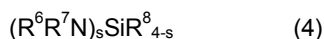
en donde R³ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que varios R³ son iguales o diferentes cuando están presentes varios R³, Q es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, y p es un número real que cumple 0 < p ≤ 3.

8. El catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 7, que además comprende (III) un compuesto donador de electrones externo.

9. El catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 8, en donde el compuesto donador de electrones externo (III) es un compuesto o dos o más compuestos seleccionados de un compuesto organosilícico representado por una fórmula general (3) y un compuesto de aminosilano representado por una fórmula general (4),



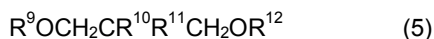
en donde R⁴ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático sustituido, con la condición de que varios R⁴ son iguales o diferentes cuando están presentes varios R⁴, R⁵ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que varios R⁵ son iguales o diferentes cuando están presentes varios R⁵, y q es un número entero de 0 a 3,



5 en donde R⁶ y R⁷ son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alquenilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquenilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes, y opcionalmente están unidos entre sí para formar un anillo, R⁸ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alquenilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo alqueniloxi que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueniloxi que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que varios R⁸ son iguales o diferentes cuando están presentes varios R⁸, y s es un número entero de 1 a 3.

10. El catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 8, en donde el compuesto donador de electrones externo (III) es feniltrimetoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, n-butiltrietoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, ciclohexiltrietoxisilano, t-butildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilciclopentildimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, t-butilmetilbis(etilamino)silano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, dietilaminotrimetoxisilano o dietilaminotrietoxisilano.

11. El catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 8, en donde el compuesto donador de electrones externo (III) es un compuesto 1,3-diéter representado por una fórmula general (5),



25 en donde R¹⁰ y R¹¹ son un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alquenilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquenilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilamino que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo dialquilamino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R¹⁰ y R¹¹ son iguales o diferentes y opcionalmente están unidos entre sí para formar un anillo, y R⁹ y R¹² son un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alquenilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R⁹ y R¹² son iguales o diferentes.

35 12. El catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 11, en donde el compuesto 1,3-diéter es el 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, o 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

13. Un método para producir un polímero de olefina que comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12.

40

Fig.1

