

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 259**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2002 E 09166338 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2016 EP 2112174**

54 Título: **Componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, catalizador para la polimerización de olefinas y proceso para la producción de un polímero olefínico**

30 Prioridad:

01.11.2001 JP 2001336660

01.11.2001 JP 2001336661

01.11.2001 JP 2001336662

01.11.2001 JP 2001336663

10.05.2002 JP 2002135228

10.05.2002 JP 2002135229

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.04.2016

73 Titular/es:

**IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (100.0%)
1-1 MARUNOUCHI 3-CHOME
CHIYODA-KU TOKYO, JP**

72 Inventor/es:

**TANASE, SHOJIRO y
SADASHIMA, TAKANORI**

74 Agente/Representante:

URÍZAR ANASAGASTI, Jesús María

ES 2 567 259 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 olefinas y proceso para la producción de un polímero olefínico

5

Campo técnico

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

10

Antecedentes técnicos

En general, un polímero olefínico se produce mediante la polimerización en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que contiene un compuesto de titanio y un compuesto orgánico de aluminio. Por ejemplo, en la producción de un polipropileno, que es uno de los polímeros olefínicos, se obtiene un polipropileno isotáctico principalmente en presencia de un catalizador que contiene un componente catalítico sólido formado mayoritariamente de titanio, magnesio, cloro y un compuesto donador de electrones y que contiene un compuesto orgánico de aluminio como componente co-catalítico y un compuesto orgánico de silicio que tiene un grupo alcoxi como mejorador de la estereorregularidad. Actualmente se está intentando conseguir una mejora en la actividad catalítica durante la polimerización, una mejora en la estereorregularidad de un polímero olefínico, una mejora en la forma de un polvo polimérico para la producción estable de un polímero olefínico y la reducción de Cl residual en el polímero.

15

20

Cuando el Cl residual anterior en un polímero se encuentra en gran cantidad, por ejemplo, el Cl corroe el molde para el moldeo por inyección, el polímero absorbe agua durante la producción de una película orientada biaxialmente o su centrifugación provocando espumación, o se forma una materia exógena que contiene aditivo, que dificulta el moldeo a alta velocidad, de forma que es un gran problema a la hora de reducir la cantidad de Cl residual en polímero.

25

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

30

Por ejemplo, se conoce un método en el que se ponen en contacto sílice, butiloctil magnesio y cloruro de hidrógeno gaseoso para formar un soporte de sílice que soporta cloruro de magnesio, el soporte preparado de esta manera se trata con un alcohol y a continuación el soporte se deja que lleve tetracloruro de titanio y un compuesto donador de electrones (patente JP-A-63-280707) o un método en el que una mezcla de tetracloruro de silicio con tricloruro de silano se pone en contacto con un producto preparado mediante la puesta en contacto de sílice y butiloctil magnesio, y a continuación, la mezcla resultante se lava con un disolvente inerte para formar un soporte de sílice que soporta cloruro de magnesio, y el soporte preparado de esta manera se trata con un alcohol y a continuación se deja que lleve tetracloruro de titanio y un compuesto donador de electrones (publicación de memoria descriptiva japonesa n.º 4-506833 de la solicitud PCT).

35

40

Además, también se conoce un método en el que se ponen en contacto sílice, butiletil magnesio y etanol para formar un soporte de sílice que soporta etóxido de magnesio, el soporte formado de esta manera se hace reaccionar con tetracloruro de silicio y a continuación se lava con heptano, y el soporte preparado de esta forma se hace reaccionar adicionalmente una vez con cada uno de un compuesto donador de electrones a 50 °C y con tetracloruro de titanio a 90 °C (patente JP-A-61-174206), un método en el que se impregna sílice con una mezcla de cloruro de magnesio con butanol para formar un soporte de sílice que soporta un complejo de butanol de cloruro de magnesio y el soporte de sílice se deja que lleve tetracloruro de titanio y un compuesto donador de electrones (patente JP-A-63-168413), o un método en el que la sílice pretratada con trimetilclorosilano se deja que lleve dietoximagnesio y a continuación se deja que lleve tetracloruro de titanio y un compuesto donador de electrones (patente JP-B-7-17695).

45

50

No obstante, aunque los polímeros olefínicos obtenidos mediante los métodos anteriores tienen ciertos rendimientos, en particular, los métodos anteriores o los polímeros olefínicos no son completamente satisfactorios en su actividad de polimerización, estereorregularidad, Cl residual y similares.

55

Por otra parte, como método de mejora de la morfología de los polímeros olefínicos, que incluye su diámetro de partícula y su forma, la patente JP-A-58-000811 desvela un método en el que un compuesto de magnesio se disuelve una vez en un disolvente tal como un alcohol y a continuación se vuelve a precipitar y se usa el precipitado obtenido de esta forma.

60

En el método anterior, no obstante, es esencial realizar los procedimientos de soporte, disolución y precipitación de un compuesto de magnesio, de forma que presenta los inconvenientes de que sus etapas son complicadas y que el catalizador es malo en cuanto a la estabilidad de los rendimientos. Además, el método anterior tiene otro defecto en

65

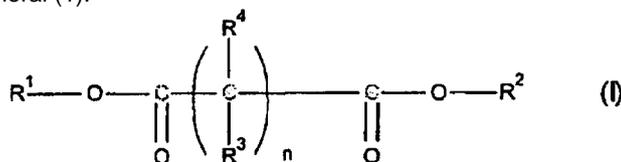
cuanto a que la actividad catalítica durante la polimerización y la estereorregularidad de un polímero olefínico no son suficientes.

Como método para superar los defectos anteriores, por tanto, la patente JP-A-2-02-413883 desvela un método en el que se usa magnesio metálico, un alcohol y una cantidad específica de un producto de reacción de un halógeno como soporte de un catalizador, y la patente JP-B-07-025822 desvela un método de producción de un polímero olefínico en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta que contiene un componente catalítico sólido obtenido mediante la adición de un éster de ácido orgánico a un producto de reacción de alcoximagnesio, un agente halogenante y alcoxitanio y la reacción posterior de un haluro de titanio con la mezcla resultante.

Además, se conoce un método de producción de un polímero olefínico en presencia de un componente catalítico sólido obtenido mediante la suspensión de dietoximagnesio en alquilbenceno, la reacción del dietoximagnesio con cantidades predeterminadas de tetracloruro de titanio y un diéster de un ácido ftálico a una temperatura de 80 °C o superior, pero de 120 °C o inferior, para obtener una sustancia sólida, lavar la sustancia sólida con alquilbenceno y la reacción de la sustancia sólida con una cantidad predeterminada de tetracloruro de titanio en presencia de alquilbenceno (patente JP-A-64-69608).

No obstante, en estos métodos, la actividad catalítica durante la polimerización y la estereorregularidad de los polímeros olefínicos aún no es suficiente.

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



En el documento EP 1 396 503 A1 se describe un proceso para la polimerización de 1-buteno. Hay presente un catalizador que está compuesto de un componente catalítico de contiene titanio y halógeno como constituyentes esenciales y un compuesto organometálico. En la patente EP 1 108 730 A1 se describe un catalizador de polimerización de olefinas adicional. Un primer componente del catalizador es un componente catalítico sólido que se prepara mediante la puesta en contacto entre sí de un compuesto de magnesio con un índice de distribución específico del tamaño de partículas (P), un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones. Componentes adicionales son un compuesto organometálico y un donador de electrones.

Además, la patente JP-A-11-269218 desvela un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, obtenido mediante la puesta en contacto entre sí de un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio en presencia de un compuesto donador de electrones a una temperatura de 120 °C o superior pero de 150 °C o inferior y a continuación el lavado de la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior pero de 150 °C o inferior. Se produce el efecto de que durante la polimerización se suprime la reducción en la actividad catalítica con el paso del tiempo y que se mejora la estereorregularidad del polímero olefínico.

No obstante, puesto que la actividad de polimerización del catalizador anterior no necesariamente es satisfactoria por completo, el catalizador requiere una mejora adicional en esta actividad.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, que tenga una alta actividad de polimerización y que proporcione un polímero olefínico excelente en su estereorregularidad, en su CI residual y en su estado pulverizado, un catalizador para la polimerización de olefinas y un proceso para la producción de un polímero olefínico.

Para conseguir el objeto anterior los presentes inventores han realizado estudios diligentes y como resultado han comprobado que se puede obtener un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, cuyo contenido en grupos alcoxi residuales se reduce de forma notable, mediante un método de producción específico, y que de esta forma los problemas anteriores se pueden superar. En consecuencia se ha completado la presente invención.

55 **Divulgación de la invención**

[A3] Componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, que es un producto de reacción obtenido mediante la reacción de los siguientes compuestos (a3) a (c3-1) (es decir, el compuesto (a3), el compuesto (b3) y el compuesto (c3-1)) o los siguientes compuestos (a3) a (d3) (es

5 decir, el compuesto (a3), el compuesto (b3), el compuesto (c3-1) y el compuesto (d3)) a una temperatura de 120 °C o superior, pero de 150 °C o inferior, el lavado de la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior, pero de 150 °C o inferior y la reacción adicional de la mezcla de reacción con el siguiente compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3) al menos una vez (por ejemplo, una o dos veces) a una temperatura de 120 °C o superior, pero de 150 °C o inferior, y el lavado de la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior, pero de 150 °C o inferior

10 (a3) un compuesto de titanio que contiene un halógeno,
 (b3) un compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi,
 (c3-1) un compuesto de silicio que contiene un halógeno usado en una cantidad tal que la relación molar de halógeno al grupo alcoxi del compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) es de 0,50 o superior,
 (d3) un compuesto donador de electrones.

15 Cuando el componente catalítico sólido se prepara de la forma anterior, se puede reducir el contenido de grupos alcoxi residuales, el componente catalítico sólido tiene una alta actividad de polimerización, y se puede obtener un polímero olefínico excelente en forma de polvo.

20 Según la presente invención, la relación molar (RO/Ti) de grupos alcoxi residuales (RO) a titanio soportado (Ti) es de 0,30 o inferior.

Cuando la relación molar (RO/Ti) se ajusta a 0,30 o inferior, el componente catalítico sólido tiene una alta actividad de polimerización, y se puede obtener un polímero olefínico excelente en forma de polvo.

25 Cuando la relación molar del halógeno del compuesto (c3-1) al grupo alcoxi del compuesto (b3) se ajusta a 0,50 o superior, presumiblemente, la halogenación del compuesto (b3) con el compuesto (c3-1) procede de manera efectiva, por lo que el grado de halogenación del compuesto (b3) se mejora finalmente y se inhibe la formación de un compuesto de alcoxitanio que cabe esperar que se forme como subproducto, por lo que se mejora la actividad de polimerización del componente catalítico sólido.

30 En algunos casos, presumiblemente, la halogenación del compuesto (b3) con el compuesto (c3-1) procede preferentemente a la halogenación del compuesto (b3) con el compuesto (a3), por lo que se reduce la velocidad de halogenación del compuesto (b3), y se inhibe la formación de un catalizador más fino, con lo que el componente catalítico sólido es excelente en forma de polvo.

35 Por el método de preparación anterior, presumiblemente, se promueve la halogenación del compuesto (b3) con los compuestos (a3) y (c3-1), y se puede extraer fácilmente de una superficie sólida un compuesto de alcoxitanio, etc., que se supone que se forma como subproducto.

40 Además, el compuesto (b3) es un compuesto obtenido mediante la reacción de magnesio metálico, un alcohol y un halógeno y/o un compuesto que contiene un halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos gramo por mol del magnesio metálico, de átomos de halógeno a una temperatura de 30 a 60 °C.

45 Cuando la cantidad de halógeno y/o de compuesto que contiene un halógeno es inferior a la cantidad anterior, el compuesto (b3) puede llegar a tener diámetros de partícula grandes y amplios, y se puede suprimir el grado de halogenación del compuesto (b3), y se puede reducir la eficacia de la extracción de alcoxitanio, etc.

El uso del compuesto anterior (b3) puede mejorar la morfología de un polímero olefínico. El compuesto (b3) preparado anterior es casi esférico y no requiere procedimientos de clasificación.

50 En la preparación del componente catalítico sólido de la presente invención se usa el compuesto donador de electrones (d3) según sea necesario. El componente catalítico sólido obtenido sin el compuesto donador de electrones (d3) es particularmente adecuado como catalizador para la producción de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y tiene una alta actividad de polimerización.

55 [Catalizador para la polimerización de olefinas]

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

60 [A] los componentes catalíticos sólidos [A3] anteriores para la polimerización de olefinas,
 [B] un compuesto orgánico de aluminio,
 [C] un compuesto donador de electrones.

65 Se incorpora el compuesto donador de electrones [C]. Cuando se incorpora este compuesto, a veces se puede mejorar la estereorregularidad de un polímero olefínico y/o a veces se puede mejorar la actividad de polimerización del catalizador.

[Proceso para la producción de polímeros olefínicos]

Un proceso para la producción de un polímero olefínico comprende la polimerización de una olefina en presencia del catalizador anterior para la polimerización de olefinas.

5

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un dibujo esquemático para mostrar el catalizador para la polimerización de olefinas, proporcionado por la presente invención, y un proceso para producir un polímero olefínico.

10

Realizaciones preferidas de la invención

A continuación se explican los componentes catalíticos y sus métodos de preparación en la presente invención. Las realizaciones mostradas de aquí en adelante son realizaciones preferidas, y la presente invención no está limitada por ellas siempre que satisfaga los requerimientos de las reivindicaciones.

15

1. Componentes catalíticos

[A3] Componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas

20

(a3) Compuesto de titanio que contiene un halógeno

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

25



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

30

35

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

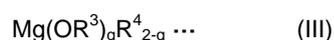
40

45

(b3) Compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi

El compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi se puede seleccionar preferentemente entre compuestos representados mediante la siguiente fórmula general (III)

55



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

60

Ejemplos específicos de los compuestos de magnesio que contienen un grupo alcoxi de la fórmula general (III) incluyen compuestos tales como compuestos de dialcoximagnesio tales como dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, dibutoximagnesio, dihexiloximagnesio, dioctoximagnesio, difenoximagnesio, dicitclohexiloximagnesio, dialiloximagnesio; compuestos de alcóxilquilmagnesio tales como etoxietilmagnesio,

65

fenoximetilmagnesio, etoxifenilmagnesio y ciclohexiloxifenilmagnesio, aliloxialquilmagnesio, alcoxililmagnesio, aliloxililmagnesio; haluros de alcoximagnesio, tales como cloruro de butoximagnesio, cloruro de ciclohexiloximagnesio, cloruro de fenoximagnesio, cloruro de etoximagnesio, bromuro de etoximagnesio, bromuro de butoximagnesio y yoduro de etoximagnesio, y haluro de alloximagnesio.

5 De estos, se prefieren los compuestos de dialcoxi-magnesio, y se prefiere en particular el dietoximagnesio, en vista de la actividad de polimerización y de la estereorregularidad.

10 En vista de la actividad de polimerización del catalizador y la forma en polvo y la estereorregularidad de un polímero de olefina, el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) se obtiene por reacción de magnesio metálico, un alcohol y un halógeno o un compuesto que contiene un halógeno que contiene 0,0001 átomos gramo, por mol del magnesio metálico, de un halógeno, a una temperatura de 30-60 °C.

15 El magnesio metálico anterior no es crítico en lo que respecta a su forma. Por tanto, se puede usar magnesio metálico que tenga cualquier diámetro de partícula, por ejemplo, un magnesio metálico que tenga forma granular, en forma de cinta o de polvo. Aunque el estado superficial del magnesio metálico tampoco es crítico, se prefiere un magnesio metálico que tenga una superficie libre de revestimiento de hidróxido de magnesio.

20 El alcohol preferentemente se selecciona entre alcoholes inferiores que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Se prefiere en particular el etanol, puesto que el etanol sirve para proporcionar un producto sólido que mejora notablemente la puesta de manifiesto de rendimientos catalíticos. Aunque la pureza y el contenido de agua del alcohol tampoco es crítico, cuando se usa un alcohol que tiene un gran contenido de agua se forma hidróxido de magnesio sobre la superficie de magnesio metálico, de manera que se prefiere el uso de un alcohol que tenga un contenido de agua del 1 % o inferior, y en particular se prefiere el uso de un alcohol que tenga un contenido de agua de 2000 ppm o inferior. Además, para obtener una mejor morfología, se prefiere un contenido de agua más bajo, y el contenido de agua en general de forma deseable es de 200 ppm o inferior.

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

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

40 La cantidad de alcohol por mol de magnesio metálico preferentemente es de 2 a 100 mol, en particular preferentemente de 5 a 50 mol. Cuando la cantidad del alcohol es demasiado grande, el rendimiento del compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) que tiene una morfología excelente se puede reducir en algunos casos. Cuando es demasiado baja, en algunos casos la agitación en el recipiente de reacción puede evolucionar de forma no fluida, aunque no está limitado por la relación molar.

45 La cantidad del halógeno como átomo de halógeno por mol del magnesio metálico es de 0,0001 átomos gramo o superior, preferentemente de 0,005 átomos gramo o superior, preferentemente de 0,01 átomos gramo o superior. Cuando la cantidad de halógeno es inferior a 0,0001 átomos gramo, no hay diferencias con un caso en el que no se use halógeno como iniciador de la reacción, y cuando como soporte catalítico se usa el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) obtenido de esta manera, el catalizador puede tener una mala actividad catalítica o el polímero olefínico puede tener una morfología defectuosa.

50 La cantidad del compuesto que contiene un halógeno, como átomos de halógeno en el compuesto que contiene un halógeno por mol de magnesio metálico, es de al menos 0,0001 átomos gramo o superior, preferentemente de 0,0005 átomos gramo o superior, más preferentemente de 0,001 átomos gramo o superior. Cuando la cantidad anterior es inferior a 0,0001 átomos gramo, no hay diferencias respecto a un caso en el que no se use compuesto que contiene un halógeno como iniciador de la reacción, y cuando como soporte catalítico se usa el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) obtenido de esta manera, el catalizador puede tener una mala actividad catalítica o el polímero olefínico puede tener una morfología defectuosa.

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

Aunque el límite superior de la cantidad del halógeno y/o compuesto que contiene un halógeno no está limitado en particular, el límite superior se puede ajustar según sea necesario siempre que se pueda obtener el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) para su uso en la presente invención. En general, el límite superior anterior preferentemente es inferior a 0,06 átomos gramo.

5 En el proceso para la producción de un polímero olefínico, la cantidad del halógeno y/o el compuesto que contiene un halógeno se determina según sea necesario, con lo que el diámetro de partícula del compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) se puede controlar según sea necesario.

10 La preparación del compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) se realiza hasta que ya no se observe la generación de hidrógeno gaseoso (en general, de 1 a 30 horas). Específicamente, cuando se usa yodo como halógeno, el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) se puede preparar mediante un método en el que se carga yodo en forma sólida en magnesio metálico y alcohol y a continuación la mezcla se deja reaccionar con calor, un método en el que se añade gota a gota una solución de yodo en un alcohol al magnesio metálico y el alcohol y la mezcla se dejan reaccionar con calor, o un método en el que, mientras se calientan el magnesio metálico y una solución de alcohol, se añade gota a gota una solución de yodo en alcohol para permitir que la mezcla reaccione.

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

20 Además, no es necesario cargar toda la cantidad de una vez al principio de cada uno del magnesio metálico, el alcohol y el halógeno, y se pueden dividir y cargar parcialmente. En una realización particularmente preferida, el alcohol se carga totalmente al principio, el magnesio metálico se divide en varias partes y dichas partes se cargan por separado. En esta realización, se puede impedir la generación de una gran cantidad de hidrógeno gaseoso, que es deseable desde el punto de vista de la seguridad. Además, se puede reducir el tamaño del recipiente de reacción. Por otra parte, también es posible prevenir la disipación del alcohol y el halógeno provocada por la generación momentánea de una gran cantidad de hidrógeno gaseoso. Aunque el número de partes alícuotas se puede determinar teniendo en cuenta el tamaño del recipiente de reacción y no está limitado en particular, de forma conveniente cada una de ellas en general se divide de 5 a 10 partes en vista de lo complicado de los procedimientos.

25 Además, la reacción se puede realizar mediante uno cualquiera de un método discontinuo o un método continuo. Por otra parte, se puede emplear una variación de un método en el que toda la cantidad del alcohol se carga al comienzo, se añade una pequeña cantidad de magnesio metálico al alcohol, el producto formado por la reacción se extrae separándolo en otro recipiente, y a continuación se carga una pequeña cantidad del magnesio metálico, y estos procedimientos se repiten.

30 Además, en vista de la actividad catalítica durante la polimerización y la forma en polvo de una olefina, el magnesio metálico, el alcohol y al halógeno y/o el compuesto que contiene un halógeno se dejan reaccionar de 30 a 60 °C, preferentemente de 40 a 55 °C, ajustando así el diámetro de partícula promedio (D_{50}) del compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) obtenido de esta forma a 50 μm o inferior, preferentemente a 40 μm o inferior. El diámetro de partícula promedio (D_{50}) preferentemente es de 1 μm o superior.

35 El diámetro de partícula promedio (D_{50}) se define como el diámetro de partícula correspondiente al 50 % del porcentaje en peso acumulado. Es decir, pone de manifiesto que la suma total del peso de las partículas que tienen un diámetro inferior al diámetro de partícula expresado por D_{50} es el 50 % del peso total de todas las partículas.

40 Cuando la temperatura de reacción se ajusta de 30 a 60 °C, el compuesto (b3) reduce su diámetro de partícula al tiempo que retiene las propiedades de ser esférico y tener una distribución de tamaños de partículas estrecha, la halogenación del compuesto (b3) prosigue, y se puede reducir la cantidad de contenido en grupo alcoxi residual en el componente catalítico sólido. Cuando la temperatura de reacción es superior al intervalo de temperaturas anterior, la reducción en el diámetro de partícula no se produce de forma eficiente. Cuando es inferior al intervalo de temperaturas anterior, la velocidad de formación del compuesto (b3) se reduce enormemente, lo que produce una reducción en la productividad.

45 Cuando el diámetro de partícula promedio (D_{50}) se reduce a un diámetro inferior a 50 μm o inferior, presumiblemente, se mejora el grado de halogenación del compuesto (b3), y de la superficie sólida se puede extraer fácilmente un compuesto de alcoxitanio y similares, que de forma predecible se forma como subproducto.

50 Cuando el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) se usa para la preparación del componente catalítico sólido [A3], se puede usar un producto seco, o se puede usar un producto obtenido lavando un producto filtrado con heptano, o similar. En cualquier caso, se puede usar el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) en una etapa a continuación, sin ningún procedimiento de pulverización o tamizado para obtener una distribución de diámetro de partículas uniforme. Además, el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi

(b3) es casi esférico y tiene una distribución de diámetro de partículas nítida. Por otra parte, el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) como partículas individuales presenta una pequeña variabilidad en la esfericidad.

5 Estos compuestos de magnesio que contienen un grupo alcoxi (b3) se pueden usar solos, o se pueden usar dos o más de ellos en combinación. Por otra parte, el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) se puede usar en un estado en el que esté soportado sobre un soporte tal como sílice, alúmina o poliestireno, o se puede usar en forma de mezcla con un halógeno.

10 (c3-1) Compuesto de silicio que contiene un halógeno

El compuesto de silicio que contiene un halógeno se puede seleccionar entre compuestos representados por la siguiente fórmula general (I)



Cuando se usa el compuesto de silicio que contiene un halógeno (c3-1), a veces se puede mejorar la actividad del catalizador durante la polimerización, a veces se puede mejorar la estereoregularidad de un polímero, y a veces se puede reducir el contenido de una partícula fina en un polímero.

20 En la fórmula general anterior (I), X^1 es un átomo de halógeno, y el átomo de halógeno preferentemente es un átomo de cloro o bromo, en particular preferentemente un átomo de cloro. R^1 es un grupo hidrocarbonado, y puede ser un grupo saturado o un grupo insaturado. Puede ser lineal o ramificado, o puede ser cíclico, y puede contener un heteroátomo tal como azufre, nitrógeno, oxígeno, silicio o fósforo. De estos, R^1 preferentemente es un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en particular preferentemente un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo arilo o un grupo aralquilo. Cuando hay presentes una pluralidad de grupos como OR^1 , uno de ellos puede ser igual o diferente entre sí o cada dos. Ejemplos específicos de R^1 incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, alilo, butenilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, fenilo, toliilo, bencilo y fenetilo. r es un número entero de 0 a 3.

30 Ejemplos específicos de los compuestos de silicio que contienen un halógeno de la fórmula general (I) anterior incluyen tetracloruro de silicio, metoxitriclorosilano, dimetoxidiclorosilano, trimetoxidiclorosilano, etoxitriclorosilano, dietoxidiclorosilano, trietoxidiclorosilano, propoxitriclorosilano, dipropoxidiclorosilano y tripropoxidiclorosilano. De estos, se prefiere en particular el tetracloruro de silicio. Los compuestos de silicio anteriores que contienen un halógeno se pueden usar solos, o se pueden usar dos o más de estos compuestos en combinación.

35 El compuesto de silicio que contiene un halógeno (c3-1) en particular es preferentemente tetracloruro de silicio.

40 Presumiblemente, el uso de tetracloruro de silicio puede controlar totalmente la velocidad de la reacción de halogenación, y la conversión del compuesto (b3) con tetracloruro de silicio.

Además, el compuesto (c3-1) es un compuesto de silicio que contiene un halógeno (c3-1) que se usa en una cantidad tal que la relación molar de un halógeno al grupo alcoxi del compuesto (b3) es de 0,50 o superior. Cuando se usa dicho compuesto de silicio que contiene un halógeno, se produce la halogenación del compuesto (b3), y se puede reducir la cantidad de grupos alcoxi residuales en el componente catalítico sólido. Más preferentemente, el compuesto (c3-1) es un compuesto de silicio que contiene un halógeno en el que la relación molar de un halógeno al grupo alcoxi del compuesto (b3) es de 0,80 o superior.

50 (d3) Compuesto donador de electrones

El compuesto donador de electrones incluye compuestos que contienen oxígeno tales como alcoholes, fenoles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ácido malónico, ésteres de ácidos orgánicos o ácidos inorgánicos y éteres tales como monoéter, diéter y poliéter, y compuestos que contienen nitrógeno tales como amoniaco, amina, nitrilo y isocianato. De estos, se prefieren los ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes, y son más preferidos los ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes aromáticos. De estos, en vista de la actividad catalítica durante la polimerización se prefiere en particular un monoéter y/o un diéter de un ácido dicarboxílico aromático. Además, el grupo orgánico de una porción éster preferentemente es un grupo hidrocarbonado alifático lineal, ramificado o cíclico.

60 Ejemplos específicos del compuesto donador de electrones incluyen los ésteres de dialquilo tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-hexilo, ciclohexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, 2-metilhexilo, 3-metilhexilo, 4-metilhexilo, 2-etilhexilo, 3-etilhexilo, 4-etilhexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2-etilpentilo o 3-etilpentilo; dicarboxilatos tales como ftalato, naftaleno-1,2-dicarboxilato, naftaleno-2,3-dicarboxilato, 5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-1,2-dicarboxilato, 5,6,7,8-tetrahidronaftaleno-2,3-dicarboxilato, indan-4,5-dicarboxilato e indan-5,6-dicarboxilato. De estos, se prefieren los diésteres del ácido ftálico, y son particularmente preferidos los diésteres del ácido ftálico en los que el grupo orgánico de una porción éster es un grupo

y fosfito de dietilfenilo.

Ejemplos específicos del compuesto que contiene oxígeno incluyen tetrahidrofuranos 2,5-sustituídos tales como 2,2,5,5-tetrametil tetrahidrofurano y 2,2,5,5-tetraetiltetrahidrofurano; y derivados de dimetoximetano, tales como 1,1-dimetoxi-2,3,4,5-tetraclorociclopentadieno, 9,9-dimetoxifluoreno y difenildimetoximetano.

2. Método para la preparación de un componente catalítico sólido

Método para la preparación del componente catalítico sólido [A3]

En el método para la preparación del componente catalítico sólido [A3], el compuesto de titanio que contiene un halógeno anterior (a3), el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3), el compuesto de silicio que contiene un halógeno (c3-1) y opcionalmente el compuesto donador de electrones (d3) se dejan reaccionar a una temperatura de 120 °C o superior, pero de 150 °C o inferior, la mezcla de reacción se lava con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior, pero de 150 °C o inferior, el compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3) se hace reaccionar adicionalmente con el producto de reacción al menos una vez a una temperatura de 120 °C o superior, pero de 150 °C o inferior, y el producto de reacción se lava con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior, pero de 150 °C o inferior.

Como se ha descrito anteriormente, los compuestos (a3) a (c3-1) o los compuestos (a3) a (d3) se dejan reaccionar a la temperatura específica y a continuación el compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3) se hace reaccionar de nuevo (al menos una vez) con la mezcla de reacción a la temperatura específica, por lo que se puede mejorar la actividad del polímero.

No es crítico usar otros órdenes de contacto. Por ejemplo, se puede dejar que los componentes anteriores reaccionen en presencia de un disolvente inerte tal como un hidrocarburo, o cada componente se puede diluir de antemano con un disolvente inerte tal como un hidrocarburo. Ejemplos del disolvente inerte anterior incluyen hidrocarburos alifáticos o alicíclicos tales como octano, decano y etilciclohexano, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, etilbenceno y xileno, hidrocarburos halogenados tales como clorobenceno, tetracloroetano y clorofluorocarbonos, y sus mezclas. De estos, se prefieren un hidrocarburo alifático y un hidrocarburo aromático y en particular se prefiere un hidrocarburo alifático.

Aunque el orden de contacto de los compuestos (a3) a (c3-1) o los compuestos (a3) a (d3) no está limitado en particular, preferentemente, el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) y el compuesto de silicio que contiene un grupo halógeno (c3) en primer lugar se ponen en contacto entre sí, y a continuación, se pone en contacto el compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3), por último se pone en contacto el compuesto donador de electrones (d3), y además se pone en contacto el compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3), ya que en este caso se puede mejorar la actividad de polimerización.

La cantidad del compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3) por mol de magnesio del compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) en general es de 0,5 a 100 mol, preferentemente de 1 a 50 mol. Cuando la relación molar anterior está fuera del intervalo anterior, a veces la actividad del catalizador puede ser insuficiente.

La cantidad del compuesto donador de electrones (d3) por mol de magnesio del compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) en general es de 0,01 a 10 moles, preferentemente de 0,05 a 1,0 mol. Cuando la relación molar anterior está fuera del intervalo anterior, a veces la actividad del catalizador o la estereorregularidad pueden ser insuficientes.

El compuesto de silicio que contiene un halógeno (c3-1) se usa en una cantidad tal que la relación molar del halógeno en el grupo alcoxi del compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) es de 0,50 o superior, preferentemente de 0,60 a 4,0, más preferentemente de 1,0 a 2,5. Cuando la cantidad anterior es mucho más pequeña que el intervalo anterior, no se pone completamente de manifiesto la actividad del catalizador o el efecto sobre la mejora en la estereorregularidad, y se provoca que el polímero formado tenga una mayor cantidad de polvo fino y una menor densidad aparente. Incluso cuando la cantidad anterior es demasiado grande, no hay efectos adicionales producidos sobre estas mejoras.

Después de que se añadan todos los compuestos anteriores (a3) a (c3-1) o los compuestos (a3) a (d3), se ponen en contacto y se hacen reaccionar preferentemente a un intervalo de temperaturas de 120 a 150 °C, en particular preferentemente de 125 a 140 °C. Cuando la temperatura de contacto está fuera del intervalo anterior, a veces no se pone completamente de manifiesto la actividad catalítica o el efecto sobre la mejora en la estereorregularidad. Por otra parte, el contacto anterior en general se realiza durante 1 minuto a 24 horas, preferentemente de 10 minutos a 6 horas. La diferencia depende del tipo de disolvente, cuando se usa, y de la temperatura de contacto; la presión para el contacto en general se encuentra en el intervalo de presión atmosférica a 5 MPa, preferentemente de presión atmosférica a 1 MPa. Durante los procedimientos de contacto preferentemente se agitan para la uniformidad y la eficacia del contacto. Estas condiciones de contacto también se pueden aplicar a la reacción de contacto que se realiza con el compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3) por segunda vez o superior.

Cuando se usa un disolvente en el procedimiento de contacto del compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3), la cantidad de disolvente por mol de compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3) en general es de 5000 ml o inferior, preferentemente de 10 a 1000 ml. Cuando la relación anterior está fuera del intervalo anterior, se pueden degradar la uniformidad del contacto y la eficacia del contacto.

5 En cuanto a la temperatura para el lavado con un disolvente inerte después de la reacción de contacto del compuesto de titanio que contiene un halógeno anterior (a3), el lavado se lleva a cabo con el disolvente inerte a una temperatura de 100 a 150 °C, con especial preferencia de 120 a 140 °C, después de la primera reacción de contacto del compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3), ya que en este caso a veces se produce un efecto mayor
10 en la mejora de la actividad del catalizador y la estereorregularidad. Ejemplos del disolvente inerte anterior incluyen hidrocarburos alifáticos o alicíclicos tales como octano, decano y etilciclohexano, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, etilbenceno y xileno, hidrocarburos halogenados tales como clorobenceno, tetracloroetano y clorofluorocarbonos, y sus mezclas. De estos, se prefiere un hidrocarburo alifático y un hidrocarburo aromático y en particular se prefiere un hidrocarburo alifático.

15 Con respecto a la temperatura de lavado después de la reacción de contacto que se realiza por segunda vez o superior con el compuesto de titanio que contiene un halógeno, el lavado se lleva a cabo con un disolvente inerte a una temperatura de 100 a 150 °C, con especial preferencia de 120 a 140 °C, en vista de la estereorregularidad.

20 El método de lavado preferentemente se selecciona entre un método de decantación y filtrado. Aunque la cantidad de disolvente inerte, el periodo de tiempo de lavado y el número de veces de lavado no son críticos, el lavado se realiza en general con un disolvente en una cantidad por mol de compuesto de magnesio de 100 a 100.000 ml, preferentemente de 500 a 50.000 ml, en general durante 1 minuto a 24 horas, preferentemente durante 10 minutos a 6 horas. Cuando la relación anterior está fuera del intervalo anterior, el lavado puede ser incompleto.

25 Aunque la presión en el caso anterior difiere dependiendo del tipo de disolvente y la temperatura de lavado, la presión en general se encuentra en el intervalo de presión atmosférica a 5 MPa, preferentemente de presión atmosférica a 1 MPa. Para la uniformidad del lavado y la eficiencia de lavado, se prefiere agitar la mezcla de reacción durante el lavado. El componente catalítico sólido obtenido de esta forma se puede almacenar en estado seco o en un disolvente inerte tal como un hidrocarburo.

30 En el componente catalítico sólido [A3] obtenido anteriormente, la relación molar de grupo alcoxi residual a titanio de soporte es de 0,30 o inferior.

35 Además, la relación molar anterior más preferentemente es de 0,20 o inferior, incluso más preferentemente de 0,15 o inferior.

40 El contenido de grupo alcoxi residual (RO) preferentemente es de 0,13 mmol/gramo o inferior. La razón para ello es que cuando el contenido de grupo alcoxi residual supera los 0,13 mmol/gramo, la actividad de polimerización es baja, el coste del catalizador se incrementa y aumenta el contenido de residuos catalíticos tales como Cl, etc., en el polvo, de manera que a veces se degrada la calidad del producto.

45 Además, el contenido del grupo alcoxi residual más preferentemente es de 0,10 mmol/gramo, incluso más preferentemente de 0,08 mmol/gramo.

Por otra parte, la cantidad de titanio de soporte preferentemente es del 1,5 % en peso o superior. La razón para ello es que cuando la cantidad de titanio de soporte es inferior al 1,5 % en peso, la actividad por el catalizador a veces es baja incluso si la actividad por titanio es elevada (incluso si la relación RO/Ti es baja).

50 Por otra parte, la cantidad del titanio de soporte es más preferentemente del 1,8 % en peso o superior, incluso más preferentemente del 2,0 % en peso o superior.

55 Cuando se usa el compuesto donador de electrones (d3) para la preparación del componente catalítico sólido [A3], es más fácil satisfacer los valores preferidos anteriores con respecto a la relación molar, el contenido de alcoxi residual y la cantidad del titanio de soporte.

Además, el contenido de grupos alcoxi residual se puede controlar cuando se selecciona el soporte específico como tal o cuando se controlan las condiciones para la preparación del catalizador.

60 La cantidad del titanio de soporte se puede controlar cuando las condiciones para la preparación del catalizador, en particular, la temperatura de reacción del compuesto (a3) con cada componente y la temperatura para el lavado después de la reacción del compuesto (a3) se fijan a las temperaturas específicas.

3. Proceso para producir polímero de olefina

65 En cuanto a la cantidad de cada uno de los catalizadores para la polimerización de olefinas, se usa el componente

catalítico sólido [A3] proporcionado por la presente invención en una cantidad tal que la cantidad de átomos de titanio por litro de volumen de reacción en general está en el intervalo de 0,00005 a 1 mmol.

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

10 Además, el compuesto donador de electrones [C] se usa en una cantidad tal que [C]/[B] (relación molar) en general está en el intervalo de 0,001 a 5,0, preferentemente de 0,01 a 2,0, más preferentemente de 0,05 a 1,0. Cuando la relación molar anterior está fuera del intervalo anterior, a veces no se pueden obtener una actividad del catalizador o una estereorregularidad suficientes. Sin embargo, cuando se lleva a cabo una polimerización preliminar la cantidad del compuesto donador de electrones [C] se puede reducir aún más.

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



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

25 En la polimerización de una olefina en la presente invención, la polimerización preliminar de una olefina se puede llevar a cabo según sea necesario antes de su polimerización normal en vista de la actividad del catalizador durante la polimerización y la estereorregularidad y la forma pulverizada de un polímero olefínico. En este caso, la polimerización preliminar de una olefina se lleva a cabo en presencia de un catalizador que es una mezcla de cantidades predeterminadas del componente catalítico sólido [A3], el compuesto orgánico de aluminio [B] y el compuesto donador de electrones [C] generalmente en el intervalo de temperatura de 1 a 100 °C a una presión de presión atmosférica a 5 MPa aproximadamente, y a continuación, la polimerización principal de la olefina se lleva a cabo en presencia del catalizador y el producto de polimerización preliminar.

30 En el procedimiento de polimerización de la polimerización principal anterior, se puede emplear cualquiera de una polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa, polimerización en masa, etc. Además, se puede emplear una cualquiera de un método de polimerización discontinuo y un método de polimerización continuo, y se puede emplear una polimerización en dos etapas o una polimerización multietapa que se realiza en condiciones diferentes.

40 En lo que respecta a las condiciones de reacción, además, la presión de polimerización en general se selecciona en el intervalo de presión atmosférica a 8 MPa, preferentemente de 0,2 a 5 MPa, y la temperatura de polimerización en general se selecciona en el intervalo de 0 a 200 °C, preferentemente de 30 a 100 °C, según sea necesario en vista de la actividad de polimerización. Aunque las diferencias dependen de las olefinas y de la temperatura de polimerización, el periodo de polimerización en general es de 5 minutos a 20 horas, preferentemente de 10 minutos a 10 horas aproximadamente.

50 El peso molecular de un polímero olefínico se puede ajustar añadiendo un agente de transferencia de cadena, preferentemente, hidrógeno. Además, puede haber presente un gas inerte tal como nitrógeno. Por otra parte, en lo que concierne al componente catalítico de la presente invención, se puede emplear una formulación en la que se mezclan el componente catalítico sólido [A3], el compuesto orgánico de aluminio [B] y el compuesto donador de electrones [C] en cantidades predeterminadas, e inmediatamente después, se introduce una olefina para la polimerización. Como alternativa, se puede emplear una formulación en la que la mezcla anterior se mantiene durante 0,2 a 3 horas aproximadamente después del contacto y, a continuación se introduce una olefina para la polimerización. Además, el componente catalítico anterior se puede suspender en un disolvente inerte, una olefina, o similar y se puede introducir. En la presente invención, el tratamiento posterior después de la polimerización se puede llevar a cabo de acuerdo con un método convencional. Es decir, en un método de polimerización en fase gaseosa, se puede permitir el paso de una corriente de nitrógeno a través de las partículas de un polvo polimérico introducido procedente de un polimerizador después de la polimerización, para extraer la olefina contenida en las mismas. Por otra parte, se puede granular un polímero con un extrusor según sea necesario, y en este caso se puede añadir una pequeña cantidad de agua, un alcohol o similar para desactivar completamente el catalizador. En el método de polimerización en masa, el polímero que se extrae del polimerizador después de la polimerización se puede granular después de que el monómero se haya separado por completo del polímero.

65 En la presente invención, preferentemente, el contenido de Cl residual en un polímero olefínico obtenido en presencia del catalizador para la polimerización de olefinas es de 35 ppm o inferior. La razón para ello es que

cuando el contenido de Cl residual supera las 35 ppm, no solo se incrementa el coste del neutralizador, sino que también a veces se induce la corrosión del molde y la espumación durante el moldeo y la formación de materia exógena.

- 5 El contenido de Cl residual más preferentemente es de 30 ppm o inferior, incluso más preferentemente de 25 ppm o inferior.

Ejemplos

- 10 La presente invención se explicará ahora con referencia a los ejemplos que siguen, aunque la presente invención no estará limitada a los siguientes ejemplos. Los diámetros de partícula promedio (D_{50}) de un compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3), el contenido de grupo alcoxi residual en componentes catalíticos sólidos, las cantidades de Ti soportado, las densidades aparentes, los diámetros de partícula promedio (D_{50}) y las cantidades de polvo fino y grueso de polvos poliméricos y las viscosidades intrínsecas $[\eta]$, la estereorregularidad [m] y el contenido de Cl de los polímeros se determinaron como sigue.

- 15 (1) Diámetros promedio de partícula (D_{50}) del compuesto (b3): Un compuesto (b3) se suspendió en un disolvente hidrocarbonado y se midió por un método de transmisión de luz. Se representó gráficamente la distribución del diámetro de partícula obtenido por el método anterior en un papel de probabilidad logarítmica normal, y se determinó el diámetro de partícula al 50 % como diámetro promedio de partícula.
- 20 (2) Contenido del grupo alcoxi residual del componente catalítico sólido: Un componente catalítico sólido se secó completamente, se pesó con precisión, se cargó herméticamente en un vial y se hidrolizó totalmente con ácido clorhídrico 1,2 N. A continuación, se separó un insoluble por filtración, se midió un filtrado para el contenido de alcohol por cromatografía de gases, y se calculó el contenido de alcoxi residual correspondiente.
- 25 (3) Cantidad de Ti soportado del componente catalítico sólido: Un componente catalítico sólido se secó completamente, a continuación se pesó con precisión y se hidrolizó totalmente con ácido sulfúrico 3 N. A continuación, se separó un insoluble por filtración, y al filtrado se le añadió ácido fosfórico como agente de enmascaramiento. Además, se añadió una solución de peróxido de hidrógeno acuoso al 3 % para producir color. La absorbancia de la solución preparada de este modo se midió a 420 nm por FT-IR, para determinar la concentración de Ti, y se calculó la cantidad de Ti soportado del componente catalítico sólido.
- 30 (4) Densidad aparente del polvo polimérico: Medida de acuerdo con la norma JIS K 6721.
- (5) Diámetro promedio de partícula (D_{50}), cantidad de polvo fino y cantidad de polvo grueso de polvo polimérico: Se representó gráficamente una distribución de diámetro de partícula medida con tamices en un papel de probabilidad logarítmica normal, y se usó un diámetro de partícula del 50 % como diámetro de partícula promedio. Además, un porcentaje en peso de un polvo que pasa a través de un tamaño de abertura de malla de 250 μm o menor se define como cantidad de polvo fino, y un porcentaje en peso de un polvo que no pasa a través de un tamaño de abertura de malla de 2830 μm o mayor se define como una cantidad de polvo grueso, y se determinaron estos porcentajes.
- 35 (6) Viscosidad intrínseca $[\eta]$ del polímero: Se disolvió un polímero en decalina y se midió a 135 °C.
- 40 (7) Estereorregularidad del polímero [m]:
Se disolvió un polímero en una solución de una mezcla de 1,2,4-triclorobenceno/benceno pesado que tiene una relación de 90:10 (relación en volumen), y se determinó cuantitativamente la estereorregularidad de un polímero en base a las señales de los grupos metilo medidos con RMN ^{13}C (nombre comercial: IA-500, fabricado por JEOL Ltd.) a 130 °C por un método de desacoplamiento completo de protones.
- 45 Una fracción de pentada isotáctica [m] se refiere a una fracción isotáctica en unidades pentadas de una cadena de una molécula de polipropileno, propuesta por A. Zambelli, et al., en *Macromolecules*, Vol. 6, página 925 (1973) y se determina en base al espectro de RMN ^{13}C .
Además, el método para determinar la asignación de los picos del espectro de RMN ^{13}C estaba de acuerdo con la asignación propuesta por A. Zambelli, et al., en *Macromolecules*, Vol. 8, página 687 (1975).
- 50 (8) Contenido de Cl en el polímero: Una muestra se prensó en caliente para preparar una placa, y se determinó cuantitativamente el contenido de Cl por un método de análisis de rayos X de fluorescencia.

Ejemplo 1

- 55 (1) Preparación del componente catalítico sólido

Un matraz de tres bocas con agitador y un volumen interno de 0,5 litros se sometió a sustitución de su atmósfera con nitrógeno gaseoso, y a continuación se cargó con 80 ml de octano deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo a una relación de átomos gramo de yodo/Mg de 0,0057 a una temperatura de reacción de 50 °C; D_{50} : 35 μm). La mezcla se calentó a 40 °C, se añadieron 8,0 ml de tetracloruro de silicio (halógeno/grupo alcoxi: 1,0), la mezcla se agitó durante 4 horas, y a continuación se añadieron 3,4 ml de ftalato de di-n-butilo. Se incrementó la temperatura de la solución resultante hasta 65 °C, y a continuación se añadieron gota a gota 77 ml de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 1 hora para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A la mezcla de reacción restante se le añadieron 100 ml de octano deshidratado, y se aumentó la temperatura de la mezcla hasta 125 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto.

5 A continuación, se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. El procedimiento de lavado anterior se repitió 7 veces. A continuación, se añadieron 122 ml de tetracloruro de titanio, la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto, y el lavado anterior con octano deshidratado a 125 °C se llevó a cabo 6 veces para dar un componente catalítico sólido. La Tabla 1 muestra los resultados de su evaluación.

(2) Polimerización de propileno

10 Un autoclave de acero inoxidable con agitador y un volumen interno de 1 litro se secó completamente y se sometió a la sustitución de su atmósfera con nitrógeno, y a continuación el autoclave se cargó con 400 ml de heptano deshidratado a temperatura ambiente. El autoclave se cargó adicionalmente con 2,0 mmol de trietilaluminio, 0,25 mmol de dicitopentildimetoxisilano y 0,0025 mmol, como átomos de Ti, del componente catalítico sólido preparado en (1) anterior, y se introdujo hidrógeno hasta 0,1 MPa. A continuación, mientras se introducía propileno, la temperatura del autoclave se incrementó hasta 80 °C y la presión aumentó hasta una presión total de 0,8 MPa, seguido por polimerización durante 1 hora.

15 A continuación, se redujeron la temperatura y la presión en el autoclave, y el producto de reacción se sacó y se vertió en 2 litros de metanol para desactivar el catalizador. El producto se separó por filtración y se secó al vacío para dar un polipropileno. La Tabla 1 muestra los resultados de su evaluación.

20 **Ejemplo 2** (no forma parte de la invención)

(1) Preparación del componente catalítico sólido

25 Se obtuvo un componente catalítico sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que la temperatura para el lavado con el octano después de la reacción soportada en tetracloruro de titanio realizada por segunda vez en el Ejemplo 1 (1) se modificó a temperatura ambiente, y se evaluó el componente catalítico sólido obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

30 (2) Polimerización de propileno

35 El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que los procedimientos del Ejemplo 1 (2) se modificaron para que el dicitopentildimetoxisilano se reemplazase con 0,5 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano, por que se añadieron 0,005 mmol, como átomos de Ti, del componente catalítico sólido preparado en (1) anterior y por que el hidrógeno se introdujo hasta 0,05 MPa. Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 3

40 (1) Preparación del componente catalítico sólido

45 Se obtuvo un componente catalítico sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se usó dietoximagnesio que tiene un diámetro promedio de partícula (D_{50}) de 10 μm , que se obtuvo a una relación de átomos gramo de yodo/Mg de 0,00019 a una temperatura de reacción de 50 °C. Se evaluó el componente catalítico sólido obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

50 El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se usó el componente catalítico sólido preparado en (1) anterior en el Ejemplo 1 (2). Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 4 (no forma parte de la invención)

55 (1) Preparación del componente catalítico sólido

60 Se obtuvo un componente catalítico sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que en el Ejemplo 1 (1) se usó dietoximagnesio que tiene un diámetro promedio de partícula (D_{50}) de 70 μm , que se obtuvo a una relación de átomos gramo de yodo/Mg de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C. Se evaluó el componente catalítico sólido obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

65 El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se usó el componente catalítico sólido preparado en (1) anterior en el Ejemplo 1 (2). Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 5 (no forma parte de la invención)

(1) Preparación del componente catalítico sólido

5 Un matraz de tres bocas con agitador y un volumen interno de 0,5 litros se sometió a sustitución de su atmósfera con nitrógeno gaseoso, y a continuación se cargó con 80 ml de octano deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo a una relación de átomos gramo de yodo/Mg de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C, D₅₀: 70 µm). La mezcla se calentó a 40 °C, y se añadieron 8,0 ml de tetracloruro de silicio (halógeno/grupo alcoxi: 1,0). La mezcla se agitó durante 4 horas, y a continuación se añadieron

10 gota a gota 47 ml de tetracloruro de titanio. La temperatura de la solución resultante se incrementó hasta 65 °C, y a continuación se añadieron 3,4 ml de ftalato de di-n-butilo, y la temperatura de la mezcla se incrementó hasta 125 °C. A continuación, la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 1 hora para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A la mezcla de reacción restante se le añadieron 100 ml de octano deshidratado, y la temperatura de

15 la mezcla se incrementó hasta 125 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. Se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7 veces. A continuación, se añadieron 77 ml de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. Se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Además, se añadieron 100 ml de octano deshidratado, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente.

20 Se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7 veces, para dar un componente catalítico sólido. La Tabla 1 muestra los resultados de su evaluación.

(2) Polimerización de propileno

25 El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto por que se usó el componente catalítico sólido preparado en (1) anterior en el Ejemplo 2 (2). Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 6 (no forma parte de la invención)

30

(1) Preparación del componente catalítico sólido

Un matraz de tres bocas con agitador y un volumen interno de 0,5 litros se sometió a sustitución de su atmósfera con nitrógeno gaseoso, y a continuación se cargó con 80 ml de octano deshidratado y 16 g de dietoximagnesio

35 (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo a una relación de átomos gramo de yodo/Mg de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C, D₅₀: 70 µm). La mezcla se calentó a 40 °C, y se añadieron 8,0 ml de tetracloruro de silicio (halógeno/grupo alcoxi: 1,0). La mezcla se agitó durante 4 horas, y a continuación se añadieron 3,4 ml de ftalato de di-n-butilo. La temperatura de la solución resultante se incrementó hasta 65 °C, y se añadieron

40 gota a gota 47 ml de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 1 hora para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A la mezcla de reacción restante se le añadieron 100 ml de octano deshidratado, y la temperatura de la mezcla se incrementó hasta 125 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. Se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7 veces.

45 A continuación, se añadieron 77 ml de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. Se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Además, se añadieron 100 ml de octano deshidratado, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente. Se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7 veces, para dar un componente catalítico sólido. La Tabla 1 muestra los resultados de su evaluación.

50 (2) Polimerización de propileno

El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto por que se usó el componente catalítico sólido preparado en (1) anterior en el Ejemplo 2 (2). Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

55

Ejemplo 7 (no forma parte de la invención)

(1) Preparación del componente catalítico sólido

60 Un matraz de tres bocas con agitador y un volumen interno de 0,5 litros se sometió a sustitución de su atmósfera con nitrógeno gaseoso, y a continuación se cargó con 80 ml de octano deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo a una relación de átomos gramo de yodo/Mg de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C, D₅₀: 70 µm). La mezcla se calentó a 40 °C, y se añadieron 8,0 ml de tetracloruro de silicio (halógeno/grupo alcoxi: 1,0). La mezcla se agitó durante 4 horas, y a continuación se añadieron

65 3,4 ml de ftalato de di-n-butilo, y la temperatura de la mezcla se incrementó hasta 65 °C. A continuación, se añadieron gota a gota 47 ml de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C

5 durante 1 hora para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A la mezcla de reacción restante se le añadieron 100 ml de octano deshidratado, y la temperatura de la mezcla se incrementó hasta 125 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. A continuación, se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7 veces. A continuación, se añadieron 77 ml de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 1 hora para llevar a cabo un procedimiento de contacto. Se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. El lavado anterior con octano deshidratado a 125 °C se repitió 7 veces. Además, se volvieron a añadir 77 ml de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Además, se añadieron 100 ml de octano deshidratado, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente. Se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7 veces para dar un componente catalítico sólido. La Tabla 1 muestra los resultados de su evaluación.

15 (2) Polimerización de propileno

El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto por que se usó el componente catalítico sólido preparado en (1) anterior en el Ejemplo 2 (2). Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

20 Ejemplo comparativo 1

(1) Preparación del componente catalítico sólido

25 Un matraz de tres bocas con agitador y un volumen interno de 0,5 litros se sometió a sustitución de su atmósfera con nitrógeno gaseoso, y a continuación se cargó con 80 ml de octano deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo a una relación de átomos gramo de yodo/Mg de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C, D₅₀: 70 µm). La mezcla se calentó a 40 °C, y se añadieron 8,0 ml de tetracloruro de silicio (halógeno/grupo alcoxi: 1,0). La mezcla se agitó durante 4 horas, y a continuación se añadieron 3,4 ml de ftalato de di-n-butilo. La temperatura de la solución resultante se incrementó hasta 65 °C, y a continuación se añadieron gota a gota 47 ml de tetracloruro de titanio. La mezcla se agitó a una temperatura interna de 125 °C durante 1 hora para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Además, se añadieron 100 ml de octano deshidratado, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente. Se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7 veces para dar un componente catalítico sólido. La Tabla 1 muestra los resultados de su evaluación.

(2) Polimerización de propileno

40 El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto por que se usó el componente catalítico sólido preparado en (1) anterior en el Ejemplo 2 (2). Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

45 Ejemplo comparativo 2

(1) Preparación del componente catalítico sólido

50 Se preparó un componente catalítico sólido de la misma manera que en el Ejemplo 5 excepto por que se omitió la etapa de tratamiento con tetracloruro de silicio en el Ejemplo 5 (1). Se evaluó el componente catalítico sólido obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

55 El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto por que se usó el componente catalítico sólido preparado en (1) anterior en el Ejemplo 2 (2). Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo comparativo 3

60 (1) Preparación del componente catalítico sólido

Se preparó un componente catalítico sólido de la misma manera que en el Ejemplo 5 excepto por que se usaron 0,8 ml de tetracloruro de silicio (halógeno/grupo alcoxi: 0,10) en el Ejemplo 5 (1). Se evaluó el componente catalítico sólido obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

65 (2) Polimerización de propileno

El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto por que se usó el componente catalítico sólido preparado en (1) anterior en el Ejemplo 2 (2). Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

5 Ejemplo comparativo 4

(1) Preparación del componente catalítico sólido

10 Un matraz de tres bocas con agitador y un volumen interno de 0,5 litros se sometió a sustitución de su atmósfera con nitrógeno gaseoso, y a continuación se cargó con 80 ml de octano deshidratado y 16 g de dietoximagnesio (preparado por reacción de magnesio metálico, etanol y yodo a una relación de átomos gramo de yodo/Mg de 0,019 a una temperatura de reacción de 78 °C, D_{50} : 70 μm). La mezcla se calentó a 50 °C, y se añadieron 4,8 ml de tetracloruro de silicio (halógeno/grupo alcoxi: 0,60). La mezcla se agitó durante 20 minutos, y a continuación se añadieron 2,5 ml de ftalato de dietilo. La temperatura de la solución resultante se incrementó hasta 70 °C, y a 15 continuación se añadieron gota a gota 47 ml de tetracloruro de titanio. La mezcla se agitó a una temperatura interna de 110 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. A continuación, se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A la mezcla de reacción restante se le añadieron 100 ml de octano deshidratado, y la temperatura de la mezcla se incrementó hasta 90 °C con agitación y se mantuvo durante 1 minuto. A continuación, se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este 20 procedimiento de lavado se repitió 7 veces. A continuación, se añadieron 77 ml de tetracloruro de titanio, y la mezcla se agitó a una temperatura interna de 110 °C durante 2 horas para llevar a cabo un procedimiento de contacto. Se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. A continuación, se añadieron 100 ml de octano deshidratado, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente. Se detuvo la agitación para precipitar un sólido, y se retiró el sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió 7 veces para dar un componente catalítico sólido. 25 La Tabla 1 muestra los resultados de su evaluación.

(2) Polimerización de propileno

30 El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto por que se usó el componente catalítico sólido preparado en (1) anterior en el Ejemplo 2 (2). Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo comparativo 5

35 (1) Preparación del componente catalítico sólido

Se preparó un componente catalítico sólido de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 2, excepto por que se usó un soporte preparado mediante la síntesis de dietoximagnesio que tiene un diámetro promedio de partícula (D_{50}) de 540 μm , con una temperatura de reacción de 78 °C sin necesidad de usar yodo y pulverizando el dietoximagnesio con un molino de bolas durante 24 horas en el Ejemplo comparativo 2 (1). Se evaluó el componente catalítico sólido obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

45 El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto por que se usó el componente catalítico sólido preparado en (1) anterior en el Ejemplo 2 (2). Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo comparativo 6

50 (1) Preparación del componente catalítico sólido

Se preparó un componente catalítico sólido de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto por que se usaron 2,4 ml de tetracloruro de silicio (halógeno/grupo alcoxi: 0,30) en el Ejemplo 4 (1). Se evaluó el componente catalítico sólido obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

(2) Polimerización de propileno

60 El propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto por que se usó el componente catalítico sólido preparado en (1) anterior en el Ejemplo (2) 1. Se evaluó el polipropileno obtenido de esta forma. La Tabla 1 muestra los resultados.

Como se muestra claramente en la Tabla, según los ejemplos, los componentes catalíticos sólidos tienen una alta actividad de polimerización, y se pueden obtener excelentes polímeros olefínicos en forma de polvo.

65 En la Tabla, los ejemplos que no forman parte de la invención están marcados con un asterisco (*).

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4*	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Compuesto (b3)	Ejemplo 1 l ₂	Ejemplo 2 l ₂	Ejemplo 3 l ₂	Ejemplo 4* l ₂	Ejemplo 5 l ₂	Ejemplo 6 l ₂	Ejemplo 7 l ₂	Ejemplo comparativo 1 l ₂	Ejemplo comparativo 2 l ₂	Ejemplo comparativo 3 l ₂	Ejemplo comparativo 4 l ₂	Ejemplo comparativo 5 -	Ejemplo comparativo 6 l ₂
Unidad													
Especies iniciadoras													
X ₂ o YXIMg	0,0057	0,0057	0,00019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0	0,019
Temperatura de reacción	50	50	50	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78
Díametro promedio de partícula (D ₅₀)	35	35	10	70	70	70	70	70	70	70	70	540	70
Temperatura de reacción	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	110	110	125
Temperatura de lavado *	125	125 → RT	125	125	125 → RT	125 → RT	125 → RT	RT	125 → RT	125 → RT	90 → RT	90 → RT	125
Halógeno/grupo alcoxi	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0	0,10	0,60	0,60	0,30
Número de veces de soporte	2	2	2	2	2	2	3	1	2	2	2	2	2
Orden de contacto *	Si → ID → Ti	Si → Ti → ID	Si → ID → Ti	Si → ID → Ti	Si → ID → Ti	Ti → ID	Si → ID	Si → ID → Ti	Si → ID → Ti	Si → ID → Ti			
Contenido de grupos alcoxi residuales	0,049	0,058	0,045	0,087	0,109	0,109	0,076	0,389	0,286	0,222	0,199	0,533	0,135
Cantidad de Ti soportado	0,340	0,564	0,411	0,334	0,618	0,511	0,507	0,737	0,806	0,693	0,585	0,751	0,386
Grupo alcoxi/Ti	0,14	0,10	0,11	0,26	0,18	0,18	0,15	0,50	0,33	0,32	0,34	0,71	0,35
Cantidad de Ti soportado	1,63	2,70	1,97	1,60	2,96	2,45	2,43	3,53	3,86	3,32	2,80	3,60	1,85
Donador interno *	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DNBP	DEP	DNBP
Donador externo *	DCPDMS	CHMDMS	DCPDMS	DCPDMS	CHMDMS	CHMDMS	CHMDMS	CHMDMS	CHMDMS	CHMDMS	CHMDMS	CHMDMS	DCPDMS
Actividad de polimerización	1470	600	1350	750	470	400	420	170	240	290	220	100	550
Actividad de polimerización [η]	23,9	16,1	26,6	12,0	13,9	9,8	10,2	6,0	9,3	9,6	6,2	3,6	10,2
Estereoregularidad (%)	1,54	1,25	1,40	1,46	1,27	1,17	1,21	1,10	1,20	1,23	1,19	1,08	1,35
Díametro promedio de partícula (D ₅₀)	99,7	98,0	99,5	99,5	98,0	98,1	98,1	96,6	97,4	97,6	96,8	96,3	99,2
Cantidad de polvo fino (<250 μm)	610	590	200	1400	1420	1230	1280	900	960	1050	1020	490	1200
Cantidad de polvo grueso (> 2530 μm)	4,7	2,2	35,5	3,8	6,0	5,2	4,8	4,5	13,4	9,8	3,3	15,0	6,1
Densidad aparente	15	1,3	0,2	0,4	0,1	0,4	0,5	1,0	3,8	2,0	0,8	2,0	1,2
	0,41	0,41	0,36	0,34	0,33	0,33	0,34	0,31	0,26	0,29	0,31	0,25	0,31

Temperatura de lavado: i.a.: temperatura ambiente
 Orden de contacto con: Ti: tetracloruro de titanio (compuesto (a3)), Di: donador interno (compuesto (d3)), Si: Tetracloruro de silicio (compuesto (c3))
 Especie donadora interna: DNBP: flato de di-n-butilo, DEP: flato de dietilo
 Especie donadora externa: DCPDMS: dicitocentildimetoxisilano, CHMDMS: ciclohexildimetoxisilano

Utilidad industrial

5 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un componente catalítico sólido y un catalizador sólido para la polimerización de olefinas que tenga una alta actividad de polimerización y pueda proporcionar un polímero olefínico cuyo contenido de Cl residual sea bajo y que es excelente en cuanto a la estereorregularidad y la forma pulverizada, y a un proceso para la producción de un polímero olefínico.

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, cuya relación molar (RO/Ti) de grupos alcoxi residuales (RO) a titanio soportado (Ti) es de 0,30 o inferior y que es un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar los siguientes compuestos (a3) a (c3-1) o los siguientes compuestos (a3) a (d3) a una temperatura de 120 °C o superior, pero de 150 °C o inferior, lavando la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior, pero de 150 °C o inferior, haciendo reaccionar adicionalmente la mezcla de reacción con el siguiente compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3) al menos una vez a una temperatura de 120 °C o superior, pero de 150 °C o inferior, y lavando de la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior, pero de 150 °C o inferior,
- (a3) un compuesto de titanio que contiene un halógeno,
 (b3) un compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi que tiene un diámetro promedio de partícula (D_{50}) de 50 μm o inferior y se obtiene por reacción de magnesio metálico, un alcohol y un halógeno y/o un compuesto que contiene un halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos gramo de átomos de halógeno por mol de dicho magnesio metálico a una temperatura de 30 a 60 °C,
 (c3-1) un compuesto de silicio que contiene un halógeno usado en una cantidad tal que la relación molar de halógeno a grupo alcoxi del compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) es de 0,50 o superior,
 (d3) un compuesto donador de electrones.
2. El componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto (b3) es dialcoximagnesio.
3. El componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho compuesto (c3-1) es tetracloruro de silicio.
4. El componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha relación molar (RO/Ti) es de 0,20 o inferior.
5. El componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene un contenido de grupo alcoxi residual (RO) de 0,13 mmol/g o inferior.
6. El componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene una cantidad de titanio soportado de al menos el 1,5 % en peso.
7. Un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende los siguientes componentes [A] y [B] o los siguientes componentes [A], [B] y [C],
- [A] el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6,
 [B] un compuesto orgánico de aluminio,
 [C] un compuesto donador de electrones.
8. Un proceso para la producción de un polímero olefínico, que comprende la polimerización de una olefina en presencia del catalizador para la polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 7.
9. Un método para la producción de un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, el método que comprende:
- hacer reaccionar magnesio metálico, un alcohol y un halógeno y/o un compuesto que contiene un halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos gramo de átomos de halógeno por mol de dicho magnesio metálico a una temperatura de 30 a 60 °C para producir un compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) que tiene un diámetro promedio de partícula (D_{50}) de 50 μm o inferior;
 hacer reaccionar un compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3), el compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) y un compuesto de silicio que contiene un halógeno (c3-1) en el que la relación molar de halógeno al grupo alcoxi del compuesto de magnesio que contiene un grupo alcoxi (b3) es de 0,50 o superior; o los compuestos (a3) a (c3-1) y un compuesto donador de electrones (d3) a una temperatura de 120 °C o superior, pero de 150 °C o inferior;
 lavar la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior, pero de 150 °C o inferior;
 hacer reaccionar adicionalmente la mezcla de reacción con el siguiente compuesto de titanio que contiene un halógeno (a3) al menos una vez a una temperatura de 120 °C o superior, pero de 150 °C o inferior; y
 lavar la mezcla de reacción con un disolvente inerte a una temperatura de 100 °C o superior, pero de 150 °C o inferior para producir un componente catalítico sólido en el que la relación molar (RO/Ti) de grupos alcoxi

residuales (RO) a titanio soportado (Ti) es de 0,30 o inferior.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho compuesto (b3) es dialcoximagnesio.

5 11. El método de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que dicho compuesto (c3-1) es tetracloruro de silicio.

12. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que dicha relación molar (RO/Ti) es de 0,20 o inferior.

10 13. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el componente catalítico sólido tiene un contenido de grupo alcoxi residual (RO) de 0,13 mmol/g o inferior.

14. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el componente catalítico sólido tiene una cantidad de titanio soportado de al menos el 1,5 % en peso.

15

Fig. 1

[A3] Componente catalítico sólido

Grupo alcoxi/Ti $\leq 0,30$

(a3) Compuesto de Ti que contiene un halógeno

(b3) Compuesto de Mg que contiene un grupo alcoxi

(c3-1) Compuesto de Si que contiene un halógeno

(Halógeno/grupo alcoxi $\geq 0,50$)

(d3) Compuesto donador de electrones

(a3) Compuesto de Ti que contiene un halógeno

[B] Compuesto orgánico de Al

[C] Compuesto donador de electrones

