



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①Número de publicación: 2 608 178

61 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01) C08F 4/658 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 01.11.2011 PCT/JP2011/075153

(87) Fecha y número de publicación internacional: 10.05.2012 WO2012060361

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 01.11.2011 E 11838011 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 16.11.2016 EP 2636688

(54) Título: Método para producir un componente catalizador sólido para polimerización de olefinas, catalizador para polimerización de olefinas, y polímeros de olefinas

(30) Prioridad:

04.11.2010 JP 2010247457

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **06.04.2017** 

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**HOSAKA MOTOKI** 

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

## **DESCRIPCIÓN**

Método para producir un componente catalizador sólido para polimerización de olefinas, catalizador para polimerización de olefinas, y polímeros de olefinas

La invención se refiere a un catalizador de polimerización de olefinas, y un método para producir un polímero de olefina.

5

10

15

55

Se ha utilizado un componente catalizador sólido que contiene como componentes esenciales, magnesio, titanio, un dador de electrones, y un halógeno, cuando se polimeriza una olefina (por ejemplo, propileno). Se han propuesto varios métodos para polimerizar o copolimerizar una olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que contiene el componente catalizador sólido, un compuesto de organoaluminio, y un compuesto de organosilicio.

Por ejemplo, el Documento de Patente 1 (JP-A-63-3010) da a conocer la producción de un componente catalizador sólido por calentamiento de un producto en polvo obtenido poniendo en contacto entre sí un dialcoximagnesio, un diéster dicarboxílico aromático, un compuesto de hidrocarburo aromático, y un haluro de titanio, y polimerizando propileno en la presencia de un catalizador de polimerización de propileno que contiene el componente catalizador sólido, un compuesto de organoaluminio, y un compuesto de organosilicio.

Como dador de electrones utilizado para polimerización se ha usado un compuesto que contiene principalmente un anillo de benceno. En los últimos años, teniendo en cuenta cuestiones medioambientales, se requiere del desarrollo de un dador de electrones que no contenga un anillo de benceno.

El Documento de Patente 2 (JP-A-2004-91513) da a conocer un componente catalizador sólido para polimerización de olefinas que se produce poniendo en contacto entre sí un dialcoximagnesio, un compuesto halógeno y titanio tetravalente, y un compuesto diéster malónico sustituido (dador de electrones) con un compuesto hidrocarburo aromático que tiene un punto de ebullición de 50 a 150°C. El Documento de Patente 3 (WO2008/120795) da a conocer un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que se produce usando un compuesto de magnesio, un compuesto de haluro de titanio tetravalente, y un diéster malónico sustituido que incluye dos restos éster diferentes (dador de electrones). Además, JP-A-2010-242062 da a conocer un catalizador de polimerización de olefinas formado a partir de un componente catalizador sólido (A) para la polimerización de olefinas obtenido poniendo en contacto un componente sólido (a) que contiene un compuesto de magnesio TiCl 4 y, un dador de electrones y, un compuesto de aminosilano (b) expresado por R<sup>1</sup><sub>n</sub>Si(NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>) <sub>4-n</sub> y, un compuesto de organoaluminio (B) y, un dador de electrones externo (C) si es necesario.

30 El polímero obtenido usando tal catalizador de polimerización se ha utilizado para varias aplicaciones tales como piezas para automóviles, piezas de electrodomésticos, envases y, láminas y, estos productos se producen fundiendo un polvo polímero producido por polimerización, y moldeando el polímero fundido utilizando un sistema de moldeado. Cuando se produce un producto de moldeado grande mediante moldeado por inyección, el polímero moldeado puede requerir que tenga un índice de fluidez alto (del inglés, MFR). Por lo tanto, se han realizado estudios extensos para mejorar el MFR de un polímero.

El MFR de un polímero varia significativamente dependiendo del peso molecular del polímero. Ha sido una práctica común en la técnica añadir hidrógeno como modificador del peso molecular cuando se polimeriza propileno. Es normalmente necesario añadir una gran cantidad de hidrógeno para producir propileno que tenga un peso molecular bajo (por ejemplo, un polímero que tiene un MFR alto).

Sin embargo, la presión que soporta un reactor de polimerización está limitado desde el punto de vista de la seguridad, y sólo se puede añadir una cantidad limitada de hidrógeno. Por lo tanto, para añadir una gran cantidad de hidrógeno la presión parcial de un monómero sometido a polimerización debe ser reducida. En este caso, se produce un descenso en la productividad. También se produce un incremento en el coste como resultado de utilizar una gran cantidad de hidrógeno. Por otra parte, el polímero que se produce cuando se añade una gran cantidad de hidrógeno muestra un deterioro significativo de la estereorregularidad junto con un incremento del MFR, y un aumento en la adhesividad, y un descenso a la resistencia al calor debido a que puede ocurrir un descenso en el punto de moldeado del polímero. Estos problemas afectan negativamente al producto final.

Documento de Patente 1: JP-A-63-3010 (reivindicaciones)

Documento de Patente 2: JP-A-2004-91513 (reivindicaciones)

Documento de Patente 3: WO2008/120795 (reivindicaciones)

En vista de la situación anterior, un objetivo de la presente invención es proporcionar un catalizador de polimerización de olefinas respetuoso con el medio ambiente que muestre una alta actividad de hidrógeno y una alta actividad de polimerización, que pueda producir un polímero que muestre un alto MFR y una alta estereorregularidad con un rendimiento alto usando una pequeña cantidad de hidrógeno, y que muestre una alta

actividad de copolimerización y excelentes propiedades de copolimerización (por ejemplo, razón de bloque). Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir un polímero de olefina que utilice el catalizador de polimerización de olefinas.

- El autor de la invención realizó extensos estudios para resolver el problema técnico anterior, y encontró que el problema técnico anterior se podía resolver mediante un componente catalizador sólido que se produce utilizando como dador de electrones internos un malonato de dimetilo sustituido específico en lugar de un carboxilato de dimetilo aromático (por ejemplo, dimetil ftalato) que se conoce por descender significativamente el rendimiento catalítico cuando se usa como el dador de electrones internos. Este descubrimiento ha conducido a la finalización de esta invención.
- 10 Varios aspectos de la invención proporcionan lo siguiente.

5

25

(1) Un catalizador de polimerización de olefinas producido poniendo en contacto entre sí un componente catalizador sólido (α) para polimerización de olefinas, un compuesto de organoaluminio (β) representado por la fórmula general (II), y un dador de electrones externo (γ),

$$R^2_p AIQ_{3-p}$$
 (II)

- en donde R² es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p es un número real que es mayor que 0 e igual o menor que 3, con la condición de que una pluralidad de R² pueden ser o bien iguales o diferentes cuando están presentes una pluralidad de R², y una pluralidad de Q pueden ser o bien iguales o diferentes cuando están presentes una pluralidad de Q,
- siendo producido el componente catalizador sólido (α) poniendo en contacto entre sí (a) un compuesto de magnesio, (b) un dador de electrones interno representado por la fórmula general (I), y (c) un compuesto de halógeno de un elemento tetravalente, en un disolvente orgánico inerte,

$$R^{1}_{2}C(COOCH_{3})_{2}$$
 (I)

- en donde R¹ se selecciona a partir de un grupo isobutilo, y siendo el dador de electrones externos (γ) uno o más compuestos seleccionados de diisopropildimetoxisilano y diciclopentildimetoxisilano.
- (2) El catalizador de polimerización de olefinas según (1), en donde el compuesto de magnesio (a) es un dialcoximagnesio.
- (3) El catalizador de polimerización de olefinas según (1) ó (2), en donde el compuesto del elemento halógeno tetravalente y halógeno (c) es tetracloruro de titanio.
- Un método para producir un polímero de olefina que comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según cualquiera de (1) a (3).
  - (5) El método para producir un polímero de olefina según (4), en donde el polímero de olefina es un copolímero de propileno y otra olefina distinta de propileno.
- (6) El método para producir un polímero de olefina según (5), en donde la olefina es propileno y etileno, y se somete a copolimerización al azar en una única etapa o se somete a copolimerización de bloques en donde se polimeriza propileno en una primera etapa en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según cualquiera de (1) a (3), y el polipropleno resultante y el etileno se polimerizan en la segunda etapa.
- Obsérvese que el dador de electrones interno representado por la fórmula general (I) se puede referir aquí en lo sucesivo como "dador de electrones interno (b)", el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas se puede referir aquí en los sucesivo como "componente catalizador sólido para polimerización de olefinas (α)" o "componente catalizador sólido (α)", y el compuesto de organoaluminio representado por la fórmula general (II) se puede referir aquí en lo sucesivo como "compuesto de organoaluminio (β)".
- Los aspectos de la invención proporcionan por tanto un catalizador de la polimerización de olefinas respetuoso con el medio ambiente que muestra una alta actividad de hidrógeno y una alta actividad de polimerización, y puede producir un polímero que muestra un alto MFR y alta estereorregularidad con alto rendimiento usando una pequeña cantidad de hidrógeno, y proporciona también un método para producir un polímero de olefina que utiliza el catalizador de polimerización.
- Un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas (aquí en lo sucesivo referido como "componente catalizador sólido") utilizado para producir el catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención, se describe más abajo.

El componente catalizador sólido se produce poniendo en contacto entre sí (a) un compuesto de magnesio, (b) un dador de electrones interno representado por la siguiente fórmula general (I), y (c) un compuesto de un elemento tetravalente y halógeno en un disolvente orgánico inerte.

$$R_2^1C(COOCH_3)_2$$
 (I)

10

15

20

25

30

35

40

45

50

5 en donde R<sup>1</sup> se selecciona a partir de un grupo isobutilo.

Ejemplos del componente de magnesio (a) usado para producir el componente catalizador sólido incluyen uno o más compuestos de magnesio seleccionados del dihaluro de magnesio, un dialquilmagnesio, un haluro de dialquilmagnesio, un dialcoximagnesio, un dialcoximagnesio, un haluro de alcoximagnesio, y una sal de magnesio de ácido graso. Entre ellos, son preferibles un dihaluro de magnesio, una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcoximagnesio, y un dialcoximagnesio, y es particularmente preferible un dialcoximagnesio.

Ejemplos de un dialcoximagnesio incluyen dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, dibutoximagnesio, etoximetoximagnesio, etoxipropoximagnesio, y butoxietoximagnesio. Estos dialcoximagnesios se pueden preparar haciendo reaccionar el metal de magnesio con un alcohol en presencia de un halógeno, o un compuesto de metal que contiene halógeno. Los alcoximagnesios se pueden utilizar tanto en solitario como en combinación.

Cuando se produce el componente catalizador sólido, es preferible utilizar un dialcoximagnesio en gránulos o en polvo. El dialcoximagnesio puede tener una forma indefinida o una forma esférica. Por ejemplo, cuando se usa un dialcoximagnesio esférico, se obtiene un polímero en polvo mediante polimerización que tiene una mejor forma de partícula y una distribución estrecha del tamaño de partícula. Esto mejora la capacidad para manejar el polímero en polvo durante la polimerización, y elimina problemas tales como la obstrucción causada por las partículas finas contenidas en el polímero en polvo.

El dialcoximagnesio esférico no necesita tener necesariamente una forma esférica perfecta, sino que puede tener una forma elíptica o una forma similar a una patata. La razón (l/w) del diámetro del eje mayor (l) al diámetro del eje menor (w) del dialcoximagnesio esférico es 3 o menos, preferiblemente 1 a 2, y más preferiblemente 1 a 1.5.

El tamaño de partícula medio D50 (por ejemplo, el tamaño de partícula del 50% de la distribución del tamaño de partícula del volumen acumulativo) del dialcoximagnesio medido utilizando un láser de difracción/analizador de la distribución de la dispersión del tamaño de partícula, es preferiblemente de 1 a 200 μm, y más preferiblemente de 5 a 150 μm. La media del tamaño de partícula del dialcoximagnesio esférico es preferiblemente de 1 a 100 μm, más preferiblemente de 5 a 50 μm, y aún más preferiblemente de 10 a 40 μm. Es preferible que el alcoximagnesio esférico tenga una distribución estrecha del tamaño de partícula, y tenga un bajo contenido de partículas finas y un bajo contenido de partículas gruesas. Más específicamente, es preferible que el contenido de partículas que tiene un tamaño de partícula (medido utilizando un láser de difracción/analizador de la distribución de la dispersión del tamaño de partícula) de 5 μm o menos en el dialcoximagnesio esférico sea del 20% o menos, y más preferiblemente del 10% o menos. Es preferible que el contenido de partículas que tiene un tamaño de partícula de 100 μm o más en el dialcoximagnesio esférico sea del 10% o menos, y más preferiblemente del 5% o menos.

La distribución del tamaño de partícula (D90/D10) (donde, D90 es el tamaño de partícula del 90% de la distribución del tamaño de partícula del volumen acumulativo, y D10 es el tamaño de partícula del 10% de la distribución del tamaño de partícula del volumen acumulativo) del dialcoximagnesio esférico es preferiblemente de 3 o menos, y más preferiblemente de 2 o menos.

Se puede producir un dialcoximagnesio esférico utilizando el método descrito en JP-A-58-41832, JP-A-62-51633, JP-A-3-74341, JP-A-4-368391, o JP-A-8-73388.

El componente catalizador sólido se produce utilizando el dador de electrones interno (b) representado por la siguiente fórmula general (I).

$$R_2^1C(COOCH_3)_2$$
 (I)

en donde R<sup>1</sup> se selecciona a partir de un grupo isobutilo.

R¹ en el malonato de dimetilo sustituido (dador de electrones interno) representado por la fórmula general (I) se selecciona de un grupo isobutilo (diisobutilmalonato de dimetilo), ya que es posible obtener un polímero de olefina que muestra una alta estereorregularidad durante la polimerización, y tiene un excelente índice de fluidez (MFR).

El componente catalizador sólido se puede producir utilizando un dador de electrones adicional en combinación con el dador de electrones interno representado por la fórmula general (I).

El dador de electrones interno adicional que se puede usar en combinación con el dador de electrones interno representado por la fórmula general (I) es un compuesto orgánico que incluye un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno. Ejemplos de un dador de electrones interno adicional incluyen alcoholes, fenoles, éteres, ésteres, cetonas, haluros ácidos, aldehídos, aminas, amidas, nitrilos, e isocianatos.

5 Ejemplos específicos de un dador de electrones interno incluyen uno o más compuestos seleccionados de alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, y 2-etilhexanol, fenoles como fenol y cresol, éteres tales como éter metílico, éter etílico, éter propílico, éter butílico, éter amílico, éter difenílico, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, 2isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2isopropil-2-sec-butil-1.3-dimetoxipropano. 10 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclopentil-2-isopropil-1.3у dimetopropano, monocarboxilatos tales como formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de vinilo, acetato de propilo, acetato de octilo, acetato de ciclohexilo, propionato de etilo, butirato de etilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de octilo, benzoato de ciclohexilo, benzoato de fenilo, p-toluato de metilo, p-toluato de etilo, anisato de metilo, anisato de etilo, diésteres de ácido succínico tales como 2,3dietilsuccinato de dietilo, 2,3-dipropilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-dibutilsuccinato 15 de dietilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo, 2,3-di-t-butilsuccinato de dietilo, 2,3-dietilsuccinato de dibutilo, 2,3dipropilsuccinato de dibutilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dibutilo, 2,3-dibutilsuccinato de dibutilo, 2,3diisobutilsuccinato de dibutilo y 2,3-di-t-butilsuccinato de dibutilo, diésteres del ácido glutárico tales como 3metilglutarato diisobutilo, 3-fenilglutarato de diisobutilo, 3-etilglutarato de dietilo, 3-n-propilglutarato de dietilo, 3isopropilglutarato de dietilo, 3-isobutilglutarato de dietilo, 3-fenilglutarato de dietilo, 3-etilglutaratode diisobutilo, 3-20 isopropilglutarato de diisobutilo, 3-isobutilglutarato de diisobutilo, 3-(3,3,3-trifluoropropil)glutarato de dietilo, 3ciclohexilmetilglutarato de dietilo, 3-t-butilglutarato de dietilo, 3,3-dimetilglutarato de dietilo, 3,3-dimetilglutarato de diisobutilo, 3-metil-3-isobutilglutarato de dietilo, y 3-metil-3-t-butilglutarato de dietilo, diésteres de ácido ciclohexenocarboxílico tales como 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de 25 di-n-propilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dibutilo, 1ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dineopentilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de bis(2,2-dimetilhexilo), y 4ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo, diésteres del ácido ciclohexanocarboxílico, tales como ciclohexano-1,2dicarboxilato de dietilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dineopentilo, ciclohexano-1,2-30 dicarboxilato de bis(2,2-dimetilhexilo), 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, 4-metilciclohexano-1,2dicarboxilato de dietilo, ciclohexano-1,1-dicarboxilato de dietilo, ciclohexano-1,1-dicarboxilato de di-n-propilo, ciclohexano-1,1-dicarboxilato de di-n-butilo, ciclohexano-1,1-dicarboxilato de diisobutilo, ciclohexano-1,1-dicarboxilato de dineopentilo, ciclohexano-1,1-dicarboxilato de bis(2,2-dimetilhexilo), 3-metilciclohexano-1,1dicarboxilato de dietil y 4-metilciclohexano-1,1-dicarboxilato de dietilo, diésteres del ácido maleico tales como maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dipropilo, y maleato de dibutilo, diésteres del ácido adípico 35 tales como adipato de dimetilo, adipato de dietilo, adipato de dipropilo, adipato de diisopropilo, adipato de dibutilo, adipato de diisodecilo, y adipato de dioctilo, diésteres del ácido ftálico tales como ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dipropilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de metiletilo, ftalato de metilisopropilo, ftalato de etilpropilo, ftalato de etilbutilo, ftalato de etilisobutilo, ftalato de 40 dipentilo, ftalato de diisopentilo, ftalato de dineopentilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dineopentilo, ftalato de dineope ftalato de bis(2,2-dimetilhexilo), ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de dinonilo, ftalato de disodecilo, ftalato de bis(2,2-dimetilheptilo), ftalato de butilisohexilo, ftalato de butil(2-etilhexilo), ftalato de pentilhexilo, ftalato de pentilisohexilo, ftalato de isopentilheptilo, ftalato de pentil(2-etilhexilo), ftalato de pentilisononilo, ftalato de isopentildecilo, ftalato de pentilundecilo, ftalato de isopentilisohexilo, ftalato de hexil(2,2-dimetilhexilo), ftalato de 45 hexilisononilo, ftalato de hexildecilo, ftalato de heptil(2-etilhexilo), ftalato de heptilisononilo, ftalato de heptildecilo, ftalato de (2-etilhexil)isononilo, 4-metilftalato de dineopentilo, 4-etilftalato de dineopentilo, 4,5-dimetilftalato de dineopentilo, 4,5-dietilftalato de dineopentilo, 4-cloroftalato de dietilo, 4-cloroftalato de dibutilo, 4-cloroftalato de dineopentilo, 4-cloroftalato de diisobutilo, 4-cloroftalato de diisohexilo, 4-cloroftalato de diisooctilo, 4-bromoftalato de dietilo, 4-bromoftalato de dibutilo, 4-bromoftalato de dineopentilo, 4-bromoftalato de disobutilo, 4-bromoftalato 50 de diisohexilo, 4-bromoftalato de diisooctilo, 4,5-dicloroftalato de dietilo, 4,5-dicloroftalato de dibutilo, 4,5dicloroftalato de diisohexilo y 4,5-dicloroftalato de diisooctilo, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, propilacetona, acetofenona, y benzofenona, cloruros de ácido tales como dicloruro ftálico y dicloruro tereftálico. aldehídos tales como acetaldehído, propionaldehido, octil aldehído, y benzaldehído, aminas tales como metilamina, etilamina, tributilamina, piperidina, anilina, y piridina, piperidinas 2,6-sustituidas tales como 2,2,6,6-55 tetrametilpiperidina, piperidinas 2,5-sustituidas, metilendiaminas sustituidas tales como N.N.N'.N'tetrametilmetilendiamina, amidas tales como amida del ácido olefínico y amida del ácido esteárico, nitrilos tales como acetonitrilo, benzonitrilo, y tolunitrilo, e isocianatos tales como metil isocianato y etil isocianato.

El dador de electrones interno adicional es preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de diésteres ftálicos tales como ftalato de dietilo, ftalato de dipropilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de dibutilo y ftalato de diisobutilo, diésteres del ácido maleico tales como maleato de dietilo y maleato de dibutilo, y diésteres del ácido succínico tales como 2,3-dietilsuccinato de dietilo y 2,3-dipropilsuccinato de dietilo.

60

Ejemplos del compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) usado para producir el componente catalizador sólido incluye uno o más compuestos seleccionados de haluros de silicio, haluros de silicio que contienen grupo alcoxi, haluros de titanio, y haluros de titanio que contienen grupo alcoxi.

Ejemplos específicos del compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) usado para producir el componente catalizador sólido incluyen tetrahaluros de silano tales como tetraclorosilano (tetracloruro de silicio) y tetrabromosilano, haluros de silano que contienen grupo alcoxi, tales como metoxitriclorosilano, etoxitriclorosilano, propoxitriclorosilano, n-butoxitriclorosilano, dimetoxidiclorosilano, dietoxidiclorosilano, dipropoxidiclorosilano, di-n-butoxidiclorosilano, trimetoxiclorosilano, tripetoxiclorosilano, tripropoxiclorosilano, y trin-butoxiclorosilano, tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio, y haluros de titanio que contienen grupo alcoxi tales como tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de n-butoxititanio, dicloruro de dimetoxititanio, dicloruro de dietoxititanio, dicloruro de dipropoxititanio, dicloruro de di-n-butoxititanio, cloruro de trimetoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de tripropoxititanio y cloruro de tri-n-butoxititanio.

Entre ellos, son preferibles los tetrahaluros de titanio y tetrahaluros de silano, y son particularmente preferibles el tetracloruro de titanio y el tetraclorosilano.

El componente catalizador sólido se puede producir usando un tipo de compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c), o se puede producir usando dos o más tipos del compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c).

El componente catalizador sólido se puede producir preferiblemente poniendo en contacto entre sí del compuesto de magnesio (a), el dador de electrones interno (b), el compuesto del elemento de halógeno tetravalente (c) y el compuesto de halógeno de titanio (d).

Ejemplos del compuesto de halógeno de titanio (d) incluyen uno o más compuestos seleccionados de haluros de titanio y haluros de titanio que contienen grupo alcoxi.

Ejemplos específicos del compuesto de halógeno de titanio (d) incluyen trihaluros tales como tricloruro de titanio, tribromuro de titanio, y triyoduro de titanio, tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, y tetrayoduro de titanio, y haluros de titanio que contienen grupo alcoxi tales como tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de propoxititanio, tricloruro de n-butoxititanio, dicloruro de dimetoxititanio, dicloruro de dipropoxititanio, dicloruro de di-n-butoxititanio, cloruro de trimetoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de tripropoxititanio, y cloruro de tri-n-butoxititanio.

30 Entre ellos, son preferibles los trihaluros de titanio y los tetrahaluros de titanio, y son particularmente preferibles tricloruro de titanio y tetracloruro de titanio. Estos compuestos de halógeno y titanio (d) se pueden usar tanto en solitario como en combinación.

35

50

El componente catalizador sólido se puede producir preferiblemente poniendo en contacto entre sí el compuesto de magnesio (a), el dador de electrones interno (b), el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c), y un polisiloxano.

El polisiloxano es un polímero que incluye un enlace de siloxano (enlace-Si-O) en la cadena principal, y puede ser referido como "aceite de silicona". El polisiloxano puede ser tipo cadena, parcialmente hidrogenada, cíclica, o un polisiloxano 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).

Ejemplos de polisiloxano de tipo cadena incluyen dimetilpolisiloxano y metilfenilpolisiloxano. Ejemplos del polisiloxano parcialmente hidrogenado incluyen polisiloxano de metilo e hidrógeno que tiene un grado de hidrogenación de 10 a 80%. Ejemplos del polisiloxano cíclico incluyen hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, 2,4,6-trimetilciclotrisiloxano, y 2,4,6,8-tetrametilciclotetrasiloxano. Ejemplos del polisiloxano modificado incluyen dimetilsiloxano sustituido con un grupo de ácido graso superior, un dimetilsiloxano sustituido con un grupo epoxi, y un dimetilsiloxano sustituido con un grupo polioxialquileno.

Entre estos, son preferibles decametilciclopentasiloxano y dimetilpolisiloxano, y es particularmente preferible decametilciclopentasiloxano.

Cuando el componente catalizador sólido se produce usando el polisiloxano, se pueden mejorar la estereorregularidad o la cristalinidad del polímero de olefina resultante.

Por otra parte, se puede reducir el contenido de partículas finas en el polímero resultante, y se puede mejorar la distribución del tamaño de partículas.

El componente catalizador sólido se produce poniendo en contacto entre sí el componente de magnesio (a), el dador de electrones interno (b), el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c), en el disolvente inorgánico inerte.

Ejemplos específicos de un disolvente orgánico inerte preferible que se puede usar para producir el componente catalizador sólido incluyen compuestos hidrocarbonados alifáticos lineales o ramificados que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, tales como hexano, heptano, octano, decano, isooctano, y 2-etiloctano, compuestos hidrocarbonados alicíclicos que tienen de 5 a 12 átomos de carbono, tales como ciclohexano y metilciclohexano, y compuestos hidrocarbonados aromáticos que tienen de 5 a 12 átomos de carbono tales como tolueno, xileno, y etilbenceno. Entre éstos, son particularmente preferibles hexano, heptano, metilciclohexano, tolueno, y xileno.

5

15

30

40

45

50

55

10 El componente catalizador sólido se puede producir usando un tipo disolvente orgánico inerte, o se puede producir usando dos o más tipos de disolventes orgánicos inertes.

Es preferible que el disolvente orgánico inerte sea líquido a -20°C y tenga un punto de ebullición de 50 a 200°C. Cuando el disolvente orgánico inerte es líquido a -20°C, puede ser ventajoso realizar una etapa de envejecimiento a baja temperatura (descrita posteriormente) cuando se produce el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas. Cuando el disolvente orgánico inerte tiene un punto de ebullición de 50 a 200°C, se puede mejorar la solubilidad de las impurezas.

En la producción del componente catalizador sólido, el compuesto de magnesio (a), el dador de electrones interno (b), y el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) se ponen en contacto entre sí utilizando el método descrito con detalle a continuación.

Ya que el componente catalizador sólido se produce poniendo en contacto entre sí el compuesto de magnesio (a), el dador de electrones interno (b), y el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c), en el disolvente orgánico inerte (particularmente el disolvente orgánico inerte que es líquido y a -20°C y tiene un punto de ebullición de 50 a 200°C), se mejoran la actividad catalítica del componente catalizador sólido resultante, y la estereorregularidad del polímero producido utilizando el componente catalizador sólido debido al incremento de la solubilidad de las impurezas.

El contenido de magnesio en el componente catalizador sólido es preferiblemente 10 a 70% en masa, más preferible 10 a 50%, aún más preferiblemente 15 a 40% en masa, y particularmente preferible 15 a 25% en masa. El contenido total del dador de electrones interno en el componente catalizador sólido es preferiblemente 0,5 a 30% en masa, más preferiblemente 1 a 25% en masa, y particularmente preferible 2 a 20% en masa. El contenido del átomo de halógeno en el componente catalizador sólido es preferiblemente 20 a 90% en masa, más preferiblemente 30 a 85% en masa, y particularmente preferible 45 a 75% en masa. El contenido de titanio en el componente catalizador sólido es preferiblemente 0 a 8,0% en masa, más preferiblemente 0,5 a 8,0% en masa, aún más preferiblemente 1,0 a 8,0% en masa, y particularmente preferible 1,5 a 6,0% en masa.

El componente catalizador sólido muestra un rendimiento de forma sumamente equilibrada cuando el contenido de magnesio es 15 a 25% en masa, el contenido del dador de electrones interno es 2 a 20% en masa, el contenido del átomo de halógeno es 45 a 75%, y el contenido de titanio es 2 a 8% en masa, por ejemplo.

Las realizaciones de la invención pueden por tanto proporcionar un componente catalizador sólido respetuoso con el medio ambiente usado para producir un catalizador de polimerización de olefinas que muestra una elevada actividad de hidrógeno y una elevada actividad de polimerización, y puede producir un polímero que muestra un alto MFR, y una alta estereorregularidad con alto rendimiento, utilizando una pequeña cantidad de hidrógeno.

Un método para producir el componente catalizador sólido se describe debajo.

El componente catalizador sólido se puede producir poniendo en contacto entre si el compuesto de magnesio (a), el dador de electrones interno (b), y el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) en el disolvente orgánico inerte en un estado de suspensión.

El componente catalizador sólido se puede producir también mediante suspensión del compuesto de magnesio (a) en el disolvente orgánico inerte, añadiendo a la suspensión el dador de electrones interno (b) y el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) (por ejemplo, poniendo en contacto entre sí el dador de electrones interno (b) y el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) con el compuesto de magnesio (a)) para obtener un sólido, y añadiendo el compuesto de halógeno de titanio (d) al sólido (por ejemplo, poniendo en contacto el compuesto del halógeno de titanio (d) con el sólido).

Ejemplos del compuesto de halógeno de titanio (d) incluyen los mencionados anteriormente.

El compuesto de halógeno y titanio (d) es preferiblemente un trihaluro de titanio o un tetrahaluro de titanio, y particularmente preferible tricloruro de titanio o tetracloruro de titanio. Estos compuestos de halógeno y titanio se pueden usar tanto en solitario como en combinación.

Cuando se usa un compuesto de magnesio esférico como el componente de magnesio (a), se puede obtener un componente catalizador sólido esférico que tiene una fuerte distribución del tamaño de partícula. Un componente catalizador sólido esférico que tiene una fuerte distribución del tamaño de partícula se puede obtener también sin utilizar un compuesto de magnesio mediante la formación de partículas utilizando un método de pulverización-secado que pulveriza y seca una disolución o una suspensión utilizando un pulverizador, por ejemplo.

5

10

15

20

Es preferible poner en contacto los componentes entre sí con agitación en un vaso que está equipado con un agitador y que contiene una atmósfera de un gas inerte del cual se ha eliminado el agua.

Cuando los componentes se ponen en contacto entre sí, y se agitan (mezclaron), o dispersan o suspenden para efectuar una modificación del tratamiento, los componentes se pueden poner en contacto entre sí a temperatura ambiente. Téngase en cuenta que es preferible poner en contacto los componentes entre sí a una temperatura relativamente baja (por ejemplo, de -20 a 30°C). Cuando se desea poner en contacto para hacer reaccionar los componentes a una temperatura alta para obtener un producto sólido, es preferible poner en contacto los componentes entre sí a una temperatura relativamente alta (por ejemplo, de 40 a 130°C). Si la temperatura de reacción es menor de 40°C, la reacción puede que no se lleve a cabo suficientemente, y el componente catalizador sólido puede mostrar un rendimiento insuficiente. Si la temperatura de reacción excede los 130°C, puede ser difícil controlar la reacción debido a una significativa vaporización del disolvente, por ejemplo.

El tiempo de reacción después de poner en contacto los componentes entre sí es preferiblemente de 10 minutos o más, y más preferiblemente de 30 minutos o más.

Los componentes se pueden poner en contacto entre sí de cualquiera de las maneras que se muestran a continuación cuando se produce el componente catalizador sólido.

- (1) Compuesto de magnesio (a)→dador de electrones interno (b)→disolvente orgánico inerte→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)→<<lavado intermedio→disolvente orgánico inerte→ compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)>>→lavado final
- 25 (2) Compuesto de magnesio (a)→disolvente orgánico inerte→dador de electrones interno (b)→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)→<<lavado intermedio→disolvente orgánico inerte→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)>>→lavado final
- (3) Compuesto de magnesio (a)→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)→disolvente orgánico inerte→dador de electrones interno (b)→ <<lavado intermedio→disolvente orgánico inerte→dador de electrones interno (b)→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)>>→lavado final
  - (4) Compuesto de magnesio (a)→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)→disolvente orgánico inerte→dador de electrones interno (b)→<<lavado intermedio→disolvente orgánico inerte→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)→dador de electrones interno (b)>>→lavado final
- (5) Compuesto de magnesio (a)→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)→disolvente orgánico inerte→dador de electrones interno (b)→<<lavado intermedio→disolvente orgánico inerte→dador de electrones interno (b)→compuesto de halógeno y titanio (d)>>→lavado final
  - (6) Compuesto de magnesio (a)→disolvente orgánico inerte→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)→dador de electrones interno (b)→<<lavado intermedio→disolvente orgánico inerte→compuesto de halógeno y titanio (d)→dador de electrones interno (b)→>>>lavado final
- 40 (7) Compuesto de magnesio (a)→disolvente orgánico inerte→dador de electrones interno (b)→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)→<<lavado intermedio→dador de electrones interno (b)→disolvente orgánico inerte→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)→>>> lavado final
- (8) Compuesto de magnesio (a)→disolvente orgánico inerte→dador de electrones interno (b)→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)→<<lavado intermedio→dador de electrones interno (b)→disolvente orgánico inerte→compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c)→>> lavado final

Téngase en cuenta que el símbolo "→"en el orden de contacto en los ejemplos (1) a (8) indica el orden de contacto. Por ejemplo, "compuesto de magnesio (a) → dador de electrones interno (b)" significa que el compuesto de magnesio (a) y el dador de electrones interno (b) se ponen en contacto entre sí en este orden.

La etapa entre doble paréntesis (<<>>) en los ejemplos del orden de contacto de (1) a (8) es una etapa que se repite opcionalmente. La actividad catalítica se mejoró mediante la repetición de la etapa entre doble paréntesis. En la etapa entre doble paréntesis se pueden añadir de nuevo el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) o el disolvente orgánico inerte, o se puede utilizar el residuo de la etapa anterior. Cuando se usa un compuesto halógeno y titanio como el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c), el compuesto halógeno y titanio usado (d) se puede añadir de nuevo en la etapa entre doble paréntesis, o se puede usar como

el compuesto de halógeno y titanio (d), el compuesto del elemento de halógeno tetravalente (c) que permanece después de la etapa anterior.

Es preferible realizar la etapa de lavado (etapa de lavado intermedio y etapa de lavado final) en el orden de contacto de los ejemplos (1) a (8) usando un compuesto hidrocarbonado que es líquido a temperatura ambiente. Es preferible lavar el producto obtenido en cada etapa de contacto de una etapa a la otra, que la etapa de lavado intermedio y la etapa de lavado final en el orden de contacto de los ejemplos (1) a (8).

Es particularmente preferible que el componente catalizador sólido se pueda producir mediante suspensión del compuesto de magnesio (a) (por ejemplo, dialcoximagnesio) en el disolvente orgánico inerte (por ejemplo, tolueno, heptano, o ciclohexano), añadiendo el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) (por ejemplo, tetracloruro de titanio) a la suspensión (por ejemplo, poniendo en contacto el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) con la suspensión), y poniendo en contacto el dador de electrones interno (b) con la suspensión de -20°C a 130°C para llevar a cabo una reacción antes o después de poner en contacto el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) con la suspensión (por ejemplo, el orden de contacto del ejemplo (2), (4), ó (6)). En este caso, es preferible efectuar una reacción de envejecimiento a una temperatura baja antes o después de poner en contacto el dador de electrones interno (b) con la suspensión.

Después del lavado opcional del sólido resultante con un compuesto hidrocarbonado que es un líquido a temperatura ambiente (etapa de lavado preliminar), el compuesto halógeno y titanio (d) se puede poner en contacto con el sólido en presencia del compuesto hidrocarbonado de 40 a 130°C para efectuar una reacción, y el producto de reacción resultante se puede lavar con un compuesto hidrocarbonado que es líquido a temperatura ambiente (etapa de post-lavado) para obtener el componente catalizador sólido diana para polimerización de olefinas. La etapa de lavado preliminar y la reacción entre el sólido sujeto de la etapa de lavado preliminar y el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) o el compuesto halógeno y titanio (d) se pueden repetir varias veces.

Es preferible emplear las siguientes condiciones de reacción y condiciones de lavado.

Condiciones de reacción de envejecimiento a baja temperatura antes o después de poner en contacto al dador de electrones interno (b) con la suspensión.

La temperatura baja de envejecimiento es preferiblemente de -20 a 70°C, más preferiblemente de -10 a 50°C, y aún más preferiblemente de -5 a 30°C. El tiempo de envejecimiento a baja temperatura es preferiblemente de 1 minuto a 6 horas, más preferiblemente de 5 minutos a 4 horas, y aún más preferiblemente de 10 minutos a 3 horas.

Condiciones de reacción antes de la etapa de lavado intermedio

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

La temperatura de reacción cuando reacciona el compuesto de magnesio (a), el dador de electrones interno (b), y el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) en el disolvente orgánico inerte es preferiblemente de 0 a 130°C, más preferiblemente de 40 a 120°C, y aún más preferiblemente de 50 a 115°C. El tiempo de reacción es preferiblemente de 0,5 a 6 horas, más preferiblemente de 0,5 a 5 horas, y aún más preferiblemente de 1 a 4 horas.

Condiciones de lavado para la etapa de lavado intermedio y la etapa de lavado final

La temperatura de lavado es preferiblemente de 0 a 110°C, más preferiblemente de 30 a 100°C, y aún más preferiblemente de 30 a 90°C. El número de operaciones de lavado es preferiblemente de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 15, y aún más preferiblemente de 1 a 10.

Es preferible usar un compuesto hidrocarbonado aromático o un compuesto hidrocarbonado saturado que es líquido a temperatura ambiente (20°C) como el compuesto hidrocarbonado (que es líquido a temperatura ambiente) que se usa para la etapa de lavado intermedio y la etapa de lavado final. Ejemplos específicos del compuesto hidrocarbonado aromático incluyen tolueno, xileno, y etilbenceno. Ejemplos específicos del compuesto hidrocarbonado saturado incluyen hexano, heptano, ciclohexano, y metilciclohexano. Es preferible usar el compuesto hidrocarbonado aromático para la etapa de lavado intermedio, y usar el compuesto hidrocarbonado saturado para la etapa de lavado final.

Los componentes se usan en una razón arbitraria dependiendo del método de producción del componente catalizador sólido. Por ejemplo, el dador de electrones interno (b) se usa preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 10 moles, más preferiblemente de 0,01 a 1 moles, y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,6 moles, por mol del compuesto de magnesio (a), el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) se usa preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 100 moles, más preferiblemente 0,5 a 50 moles, y aún más preferiblemente 1 a 10 moles, por mol de compuesto de magnesio (a), el compuesto halógeno y titanio (d) se usa preferiblemente en una cantidad de 0 a 100 moles, más preferiblemente 0,5 a 100 moles, y aún más preferiblemente 0,5 a 50 moles, por mol de compuesto de magnesio (a), y el disolvente orgánico inerte se usa

preferiblemente en una cantidad de 0,001 a 500 moles, más preferiblemente 0,001 a 100 moles, y aún más preferiblemente 0,005 a 10 moles, por mol de compuesto de magnesio (a).

Se describe a continuación un catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención.

El catalizador de polimerización de olefinas se produce según una realización de la invención poniendo en contacto entre sí el componente catalizador sólido para polimerización de olefinas (aquí en lo sucesivo puede ser referido como "componente catalizador sólido  $(\alpha)$ "),  $(\beta)$  un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente fórmula general (II), y  $(\gamma)$  un dador de electrones externo.

$$R^2_{p}AIQ_{3-p}$$
 (II)

en donde R<sup>2</sup> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p es un número real que es mayor que 0 e igual o menor que 3, proporcionó que una pluralidad de R<sup>2</sup> puede ser o bien idéntica o distinta mientras se presente una pluralidad de R<sup>2</sup>, y una pluralidad de Q puede ser o bien o igual o diferente cuando se presente una pluralidad de Q.

El componente catalizador sólido (α) usado para producir el catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención es la misma que la descrita anteriormente.

15 El compuesto de organoaluminio (β) usado para producir el catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención se representa por la siguiente fórmula general (II).

$$R^2_{p}AIQ_{3-p}$$
 (II)

10

20

25

30

en donde  $R^2$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p es un número real que es mayor que 0 e igual o menor que 3, proporcionó que una pluralidad de  $R^2$  puede ser o bien idéntica o distinta mientras se presente una pluralidad de  $R^2$ , y una pluralidad de Q puede ser o bien o igual o diferente cuando se presente una pluralidad de Q.

 $R^2$  en el compuesto de organoaluminio ( $\beta$ ) representado por la fórmula general (II) es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos específicos del grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono incluyen un gupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, y un grupo isobutilo.

Q en el compuesto de organoaluminio ( $\beta$ ) representado por la fórmula general (II) es un átomo de hidrógeno o un átomo de un halógeno. Ejemplos específicos del átomo de halógeno representado por Q incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, y un átomo de yodo.

Ejemplos específicos del compuesto de organoaluminio (β) representado por la fórmula general (II) incluyen uno o más compuestos seleccionados de trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, triisobutilaluminio, bromuro de dietilaluminio, e hidruro de dietilaluminio. Entre éstos, son preferibles trietilaluminio y triisobutilaluminio.

Ejemplos de dadores de electrones externo (γ) usados para producir el catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención incluyen uno o más compuestos seleccionados de diisopropildimetoxisilano y diciclopentildimetoxisilano.

35 El componente catalizador sólido (α), el compuesto de organoaluminio (β), y el dador de electrones externo (γ) se pueden usar para producir el catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención en una razón arbitraria siempre que se alcancen los efectos ventajosos de la invención. El compuesto de organoaluminio (β) se usa preferiblemente en una cantidad de 1 a 2.000 moles, y más preferiblemente de 50 a 1.000 moles, por mol de átomos de titanio incluidos en el componente catalizador sólido (α). El dador de electrones externo (γ) se usa preferiblemente en una cantidad de 0,002 a 10 moles, más preferiblemente 0,01 a 2 moles, y aún más preferiblemente 0,01 a 0,5 moles, por mol del compuesto de organoaluminio (β).

El catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención se puede producir poniendo en contacto entre sí el componente catalizador sólido  $(\alpha)$ , el compuesto de organoaluminio  $(\beta)$ , y el dador de electrones externo  $(\gamma)$  utilizando un método conocido.

- Los componentes se pueden poner en contacto entre sí en un orden arbitrario. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto entre sí en cualquiera de los órdenes mostrados a continuación.
  - (I) Componente catalizador sólido ( $\alpha$ ) $\rightarrow$ dador de electrones externo ( $\gamma$ ) $\rightarrow$ compuesto de organoaluminio ( $\beta$ )
  - (II) Compuesto de organoaluminio (β)→dador de electrones externo (γ)→componente catalizador sólido (α)
  - (III) Dador de electrones externo (γ)→componente catalizador sólido (α)→compuesto de organoaluminio (β)
- 50 (IV) Dador de electrones externo ( $\gamma$ ) $\rightarrow$ compuesto de organoaluminio ( $\beta$ ) $\rightarrow$ componente catalizador sólido ( $\alpha$ )

Téngase en cuenta que el símbolo " $\rightarrow$ "en el orden de contacto en los ejemplos (I) a (IV) indica el orden de contacto. Por ejemplo, "componente catalizador sólido ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  dador de electrones externo ( $\gamma$ )" significa que el componente catalizador sólido ( $\alpha$ ) y el dador de electrones interno ( $\gamma$ ) se ponen en contacto entre sí en este orden.

- Las realizaciones de la invención pueden por tanto proporcionar un catalizador de polimerización respetuoso con el medio ambiente que muestra alta actividad de hidrógeno y alta actividad de polimerización, puede producir un polímero que muestra que muestra alto MFR y alta estereorregularidad con alto rendimiento usando una pequeña cantidad de hidrógeno, y muestra alta actividad de polimerización y excelentes propiedades de copolimerización (por ejemplo, razón de bloque).
- 10 Se describe a continuación un método para producir un polímero de olefina según una realización de la invención.

El método para producir un polímero de olefina según una realización de la invención incluye polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención.

Los detalles del catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención se han descrito anteriormente.

La reacción de polimerización implementada mediante el método de producción de un polímero de olefina según una realización de la invención puede ser por homopolimerización de una olefina específica, o puede ser por copolimerización de una olefina específica y una olefina distinta a propileno.

Ejemplos de la olefina que se polimeriza mediante el método para producir un polímero de olefina según una realización de la invención incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, y vinilciclohexano. Estas olefinas se pueden polimerizar tanto en solitario como en combinación.

Entre estas, son preferibles etileno, propileno, y 1-buteno, y propileno es particularmente preferible.

20

25

30

35

55

Cuando el método para producir un polímero de olefina se usa según una realización de la invención para copolimerizar propileno y una olefina distinta de propileno, la olefina que se copolimeriza con propileno puede ser una o más de las olefinas seleccionadas de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, y vinilciclohexano. Entre estas, son preferibles etileno y 1-buteno.

Cuando se copolimeriza propileno y otra olefina distinta a propileno, el propileno y la otra olefina distinta a propileno se pueden copolimerizar en una única etapa en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención (copolimerización al azar), o el propileno se puede polimerizar en la primera etapa en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención, y el polipropileno resultante y la otra olefina distinta de propileno se pueden copolimerizar en la segunda etapa (copolimerización de bloques).

Por ejemplo, propileno y etileno se pueden copolimerizar en una única etapa en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención (copolimerización al azar) para producir un copolímero de propileno-etileno aleatorio en el cual el contenido de unidades estructurales derivadas de etileno es 0,1 a 7,0 % en masa, o el propileno se puede polimerizar en la primera etapa (primer depósito de polimerización) (etapa de homopolimerización), y el polipropileno resultante y el etileno se pueden copolimerizar en la segunda etapa (segundo depósito de polimerización) para producir un copolímero de bloques de propileno-etileno en el cual el contenido de unidades estructurales derivadas de etileno es 1 a 50% en masa.

- Ya que el método para producir un polímero de olefina según una realización de la invención utiliza el catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención, es posible asegurar una alta actividad de hidrógeno y una alta actividad de polimerización, producir un polímero que muestra un alto MFR y una alta estereorregularidad con un alto rendimiento usando una pequeña cantidad de hidrógeno, y garantizar una alta actividad de copolimerización y excelentes propiedades de copolimerización (por ejemplo, razón de bloques).
- La polimerización usando un catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención puede efectuarse en presencia o ausencia de un disolvente orgánico. Un monómero de olefina (por ejemplo, propileno) sujeto a la polimerización usando el catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención se puede usar en un estado gaseoso o un estado líquido. La temperatura de polimerización es preferiblemente de 200°C o menos, y más preferiblemente 100°C o menos. La presión de polimerización es preferiblemente de 10 MPa o menos, y más preferiblemente 5 MPa o menos. Se puede emplear un método de polimerización continuo o un método de polimerización en lote. La reacción de polimerización puede efectuarse en una etapa única, o puede efectuarse en dos o más etapas.

Cuando se polimeriza una olefina usando un catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención (aquí en lo sucesivo puede estar referido como "polimerización principal"), es preferible efectuar una polimerización preliminar antes de la polimerización principal para mejorar la actividad catalítica, la

estereorregularidad y las propiedades de partícula del polímero resultante. Se pueden usar para la polimerización preliminar la olefina sujeta la polimerización principal o un monómero tal como estireno. Las condiciones de polimerización preliminar pueden ser las mismas que las condiciones de polimerización anteriores.

- 5 Más específicamente, el componente catalizador sólido (α), el compuesto de organoaluminio (β), y el dador de electrones externo (γ) (opcional) se ponen en contacto entre sí en presencia de una olefina para la polimerización preliminar de un polímero en una cantidad de 0,1 a 100 g por gramo del componente catalizador sólido (α), y el compuesto de organoaluminio (β) y el dador de electrones externo (γ) se ponen opcionalmente en contacto con la mezcla.
- Los componentes y el monómero se pueden poner en contacto entre sí en un orden arbitrario cuando se efectúa la polimerización preliminar. Por ejemplo, el compuesto de organoaluminio (β) se añade al sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de un gas inerte o una atmósfera de gas de olefina. El componente catalizador sólido (α) se añade luego al sistema de polimerización preliminar (por ejemplo, el componente catalizador sólido (α) se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio (β)), y se ponen en contacto con la mezcla una olefina (por ejemplo, propileno) y/o una o más olefinas diferentes.

Alternativamente, el compuesto de organoaluminio ( $\beta$ ) se añade al sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de olefina, y el dador de electrones externo ( $\gamma$ ) se añade al sistema de polimerización preliminar (por ejemplo, el dador de electrones externo ( $\gamma$ ) se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio ( $\beta$ )). Se añaden luego al sistema de polimerización el componente catalizador sólido ( $\alpha$ ), (por ejemplo, el componente catalizador sólido ( $\alpha$ ), se pone en contacto con la mezcla), y una olefina (por ejemplo, propileno) y/o se ponen en contacto con la mezcla una o más olefinas diferentes.

Las realizaciones de la invención pueden por tanto proporcionar un método para producir un polímero de olefina que asegura una alta actividad de hidrógeno y una alta actividad de polimerización, y puede producir un polímero que muestra un alto MFR, y una alta estereorregularidad con alto rendimiento, utilizando una pequeña cantidad de hidrógeno mediante polimerización de una olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas producido poniendo en contacto entre sí el componente catalizador sólido  $(\alpha)$ , el compuesto de organoaluminio  $(\beta)$ , y el dador de electrones externo (y).

## **Ejemplos**

20

25

35

40

La invención se describe además a continuación por medio de ejemplos y ejemplos comparativos. Téngase en cuenta que la invención no se limita a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 como referencia (no según la invención)

(1) Producción del componente catalizador sólido

Un matraz de 500 ml con fondo redondo equipado con un agitador, cuya atmósfera interna había sido suficientemente reemplazada con gas nitrógeno, se cargó con 10 g de dietoximagnesio y 80 ml de tolueno para preparar una suspensión. Después de la adición de 20 ml de tetracloruro de titanio a la suspensión, la mezcla se calentó. Se añadió a la mezcla 3,10 ml de diisobutilmalonato de dimetilo cuando la temperatura de la mezcla alcanzó 80°C, y la mezcla se calentó hasta 110°C. La mezcla reaccionó durante 1 hora con agitación mientras se mantenía la temperatura de la mezcla a 110°C. La mezcla se lavó tres veces con 100 ml de tolueno (90°C). Después de la adición de 20 ml de tetracloruro de titanio y 80 ml de tolueno, la mezcla se calentó hasta 110°C, y reaccionó durante 1 hora con agitación. La mezcla se lavó luego siete veces con 100 ml de n-heptano (40°C) para obtener un componente catalizador sólido. Se midió el contenido de titanio en el componente catalizador sólido tras someter al componente catalizador sólido a una separación sólido-líquido, y se encontró que era 3,6% en masa.

- (2) Producción del catalizador de polimerización
- 45 Un autoclave (volumen interno: 2,0 l) equipado con un agitador, cuya atmósfera interna había sido completamente reemplazada con gas nitrógeno, se cargó con 1,32 mmoles de trietilalumino, 0,13 mmoles de cicloheximetildimetoxisilano, y el componente catalizador sólido obtenido en (1) (0,0026 mmoles basado en la cantidad de átomos de titanio) para obtener un catalizador de polimerización.
  - (3) Polimerización de propileno licuado
- 50 Un autoclave equipado con un agitador y cargado con el catalizador de polimerización se cargó con 2,0 l de gas hidrógeno y 1,4 l de propileno licuado. El propileno licuado se sometió a polimerización preliminar a 20°C durante 5 minutos, se calentó, y se polimerizó a 70°C durante 1 hora para obtener un polímero (polipropileno).

La Tabla 1 muestra la actividad de polimerización por gramo del componente catalizador sólido, el contenido soluble de xileno (XS) en el polímero, y el MFR del polímero.

La actividad de polimerización por gramo del componente catalizador sólido, el contenido soluble en xileno (XS) en el polímero, y el MFR se midieron como se describe más abajo.

Actividad de polimerización por gramo de componente catalizador sólido (g-PP/(g-cat · h) (Masa (g) de polímero / masa del componente catalizador sólido (q) / 1 (h))

5 Contenido soluble en xileno (XS) (%masa) en el polímero

Medición del componente soluble en xileno: Un matraz equipado con un agitador se cargó con 4,0 g del polímero y con 200 ml de p-xileno. Se incrementó la temperatura externa hasta ser igual o mayor que el punto de ebullición (alrededor de 150°C) de 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 (137 a 138°C) más baja que el punto de ebullición. La disolución se coló a 23°C, y se separó por filtración un componente insoluble y un componente soluble. Se recogió la disolución del componente soluble, y se evaporó y secó el p-xileno por calentamiento a presión reducida. Se calculó la masa del residuo (componente soluble en xileno) como un valor (%masa) relativo a la masa del polímero (polipropileno), y se tomó como el contenido soluble en xileno (XS).

Índice de fluidez del polímero (MFR)

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

#### Ejemplo 2

10

20

30

40

Se produjo un componente catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,13 mmoles de diciclopentildimetoxisilano en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano. Se produjo un catalizador de polimerización de la misma manera que en Ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalizador sólido resultante, y la polimerización se efectuó de la misma manera que en Ejemplo 1, excepto en que se usó el catalizador de polimerización resultante.

La actividad de polimerización por gramo del componente catalizador sólido, el contenido soluble en xileno (XS) en el polímero, y el MFR del polímero se midieron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### 25 Ejemplo 3

Se produjo un componente catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,13 mmoles de diisopropildimetoxisilano en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano. Se produjo un catalizador de polimerización de la misma manera que en Ejemplo 1, excepto que se usó el componente catalizador sólido resultante, y la polimerización se efectuó de la misma manera que en Ejemplo 1, excepto en que se usó el catalizador de polimerización resultante.

La actividad de polimerización por gramo del componente catalizador sólido, el contenido soluble en xileno (XS) en el polímero, y el MFR del polímero se midieron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

#### Eiemplo 4

35 (1) Producción de componente catalizador sólido

Un matraz de 500 ml con fondo redondo equipado con un agitador, cuya atmósfera interna había sido suficientemente reemplazada con gas nitrógeno, se cargó con 20 g de dietoximagnesio, 100 ml de tolueno, y 3,00 ml de diisobutilmalonato de dimetilo para preparar una suspensión. La suspensión se añadió a lo largo de 1 hora a un matraz de 500 ml con fondo redondo equipado con un agitador que se había cargado con una mezcla de 40 ml de tetracloruro de titanio y 60 ml de tolueno. La mezcla se coló a -10°C, y se mantuvo durante 1 hora. A continuación, la mezcla se calentó de -10°C hasta 100°C a lo largo de 100 minutos, y se añadió a la mezcla 3,50 ml de diisobutilmalonato de dimetilo cuando la temperatura de la mezcla alcanzó 90°C. La mezcla se calentó hasta 112°C, y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación.

Después de completar la reacción, el producto sólido resultante se lavó cuatro veces con 200 ml de tolueno (90°C). Después de la adición de 60 ml de tetracloruro de titanio y 140 ml de tolueno, la mezcla se calentó hasta 112°C, y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. Después de completar la reacción, la mezcla se lavó diez veces con 200 ml de n-heptano (40°C) para obtener un componente catalizador sólido. El contenido de titanio en el componente catalizador sólido se midió después de someter al componente catalizador sólido a una separación sólido-líquido, y se encontró que era 3,1% en masa.

## 50 (2) Producción del catalizador de polimerización

Un autoclave (volumen interno: 2,0 l) equipado con un agitador, cuya atmósfera interna había sido completamente reemplazada con gas nitrógeno, se cargó con 2,4 mmoles de trietilalumino, 0,24 mmoles de

diciclopentilmetildimetoxisilano, y el componente catalizador sólido obtenido en (1) (0,003 mmoles basado en la cantidad de átomos de titanio) para obtener un catalizador de polimerización.

#### (3) Polimerización

- (i) Un autoclave equipado con un agitador y cargado con el catalizador de polimerización se cargó con propileno licuado (15 moles) y gas hidrógeno (presión parcial: 0,20 MPa). El propileno licuado se sometió a polimerización preliminar a 20°C durante 5 minutos, se calentó, y se sometió a una primera etapa de polimerización (etapa de homopolimerización) a 70°C durante 75 minutos para obtener homopolipropileno (homo-PP). Después de completar la primera etapa de polimerización, los monómeros sin reaccionar se descargaron del autoclave, y la presión dentro del autoclave retornó a la presión normal.
- Después de reemplazar la atmósfera dentro del autoclave con nitrógeno, se midió la masa del autoclave. La tara de la masa del autoclave se sustrajo a partir de la de la masa medida para calcular la cantidad de homo-PP producida, y se midió la actividad de polimerización por gramo del componente catalizador sólido de la misma manera que en Ejemplo 1. El contenido soluble en xileno (XS) en el polímero y el MFR del polímero se midieron también de la misma manera que en el Ejemplo 1.
- (ii) La mezcla que contiene homo-PP y el catalizador de polimerización se agitó y calentó, se añadió gas etileno y gas propileno al autoclave para que la presión parcial fuera de una razón 1:1. A continuación, se realizó la segunda etapa de polimerización (copolimerización) a 70°C durante 1 hora mientras se suministraba continuamente gas propileno, gas etileno y gas hidrógeno al autoclave en una razón de suministro de gas (gas etileno/gas propileno/gas hidrógeno) de 2,0/2,0/0,086 NL/min (razón molar: 1,0/1,0/0,043) para que la presión total fuera 1,2 MPa.

Después de completar la polimerización, se paró el suministro del gas propileno, gas etileno, y gas hidrógeno, se descargaron los monómeros sin reaccionar del autoclave, y la presión dentro del autoclave retornó a la presión normal. Después de reemplazar la atmósfera dentro del autoclave con nitrógeno, se midió la masa del autoclave, y se midió la masa del copolímero producido. La Tabla 2 muestra los resultados de las mediciones para la actividad de copolimerización catalítica, y la razón de bloque cuando se produce el homo-PP.

Téngase en cuenta que la actividad de polimerización catalítica cuando se produce homo-PP, la estereorregularidad (contenido soluble en xileno (XS) (%masa)) del homo-PP, el MFR del homo-PP, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno cuando se produce el copolímero de bloques de etileno-propileno, y la razón de bloques del copolímero resultante se describen más abajo.

30 Actividad de polimerización catalítica cuando se produce el homo-PP

La actividad de polimerización catalítica (actividad de polimerización en la etapa de homopolimerización) cuando se produce el homo-PP se calculó utilizando la siguiente expresión.

Actividad de polimerización catalítica (g-PP/(g-cat·h) cuando se produce homo-PP = (masa (g) de homo-PP producido) / masa (g) del componente catalizador sólido / 1,25 (h)

La masa (g) del homo-PP producido se calculó restando la masa (g) del autoclave a la masa (g) del autoclave después de eliminar los monómeros sin reaccionar tras completar la polimerización del homo-PP.

En la Tabla 2, el punto "actividad en la primera etapa de polimerización (etapa de homopolimerización)" indica la actividad de polimerización catalítica calculada.

Estereorregularidad (contenido soluble en xileno (XS) (%masa)) de homo-PP

40 La estereorregularidad (contenido soluble en xileno (XS) (%masa)) de homo-PP se midió de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó el homo-PP eliminado del autoclave como la medida de muestra.

MFR del homo-PP

25

45

50

El MFR del homo-PP se midió de acuerdo con ASTM 1238.

Actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno cuando se produce el copolímero de bloques de etileno-propileno, y razón de bloques del copolímero resultante

La actividad de copolimerización del bloque de etileno-propileno cuando se produce el copolímero de bloques de etileno-propileno, y la razón de bloques del copolímero resultante se calcularon utilizando las siguientes expresiones.

Actividad de copolimerización (g-ICP/(g-cat·h)) = ((I (g) – G (g) / masa (g) del componente catalizador sólido / 1,0 (h)

Razón de bloques (%masa) =  $\{(I(g) - G(g)) / I(g) - F(g))\} \times 100$ 

Téngase en cuenta que I es la masa (g) del autoclave después de completarse la copolimerización, G es la mas (g) del autoclave tras haberse eliminado los monómeros sin reaccionar tras completarse la polimerización del homo-PP, y F es la masa (g) del autoclave.

## 5 Ejemplo Comparativo 1

10

20

30

40

45

Se produjo un componente catalizador sólido de la misma manera que en Ejemplo 1, excepto de que se usaron 3,90 ml de diisobutilmalonato de dietilo en lugar de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetilo. Se produjo un catalizador de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó el componente catalizador sólido resultante, y se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó el catalizador de polimerización resultante. El contenido de titanio en el componente catalizador sólido era 4,1% en masa.

La actividad de polimerización por gramo del componente catalizador sólido, el contenido soluble en xileno (XS) en el polímero, y el MFR se midieron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

## 15 Ejemplo Comparativo 2

Se produjo un componente catalizador sólido de la misma manera que en Ejemplo 1, excepto de que se usaron 2,60 ml de metilisobutilmalonato de dimetilo en lugar de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetilo. Se produjo un catalizador de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó el componente catalizador sólido resultante, y se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó el catalizador de polimerización resultante. El contenido de titanio en el componente catalizador sólido era 3,2% en masa.

La actividad de polimerización por gramo del componente catalizador sólido, el contenido soluble en xileno (XS) en el polímero, y el MFR se midieron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

## 25 Ejemplo Comparativo 3

Se produjo un componente catalizador sólido de la misma manera que en Ejemplo 1, excepto en que se usaron 3,12 ml de n-butilisobutilmalonato de dimetilo en lugar de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetilo. Se produjo un catalizador de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó el componente catalizador sólido resultante, y se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó el catalizador de polimerización resultante. El contenido de titanio en el componente catalizador sólido era 3,2% en masa.

La actividad de polimerización por gramo del componente catalizador sólido, el contenido soluble en xileno (XS) en el polímero, y el MFR se midieron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

## 35 Ejemplo Comparativo 4

Se produjo un componente catalizador sólido de la misma manera que en Ejemplo 4, excepto de que se usaron 2,60 ml de metilisobutilmalonato de dimetilo en lugar de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetilo. Se produjo un catalizador de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto en que se usó el componente catalizador sólido resultante, y se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto en que se usó el catalizador de polimerización resultante. El contenido de titanio en el componente catalizador sólido era 3,0% en masa.

La actividad de polimerización catalítica (actividad de la etapa de polimerización-homopolimerización) cuando se produce el homo-PP, la estereorregularidad (contenido soluble en xileno (XS) (%masa)) de homo-PP, el MFR del homo-PP, la actividad de copolimerización cuando se produce el copolímero de bloques de etileno-propileno, y la razón de bloquesdel copolímero resultante se midieron de la misma manera que en el Ejemplo 4. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 1

	Actividad de polimerización (g-PP/(g-cat·h))	XS (%masa)	MFR (g/10 min)
Ejemplo de Referencia 1	45.,200	2,5	80
Ejemplo 2	53.200	1,7	30
Ejemplo 3	51.500	1,9	50
Ejemplo Comparativo 1	56.900	3,0	16
Ejemplo Comparativo 2	39.700	3,5	25
Ejemplo Comparativo 3	37.200	3,1	34

#### TABLA 2

25

	Actividad de polimerización en la primera etapa (etapa de homo polimerización)  (g-PP/(g-cat·h))	XS (%masa)	MFR (g/10 min)	Actividad de copolimerización (g-ICP/(g-cat·h))	Razón de bloques (%masa)
Ejemplo 4	51.600	1,4	60	16.000	24
Ejemplo Comparativo 4	42.100	2,5	28	10.100	19

- Como queda claro de los resultados mostrados en la Tabla 1, se confirmó que los catalizadores de polimerización que contenían respectivamente los componentes catalizadores sólidos obtenidos en los Ejemplos 2 y 3 mostraron una alta actividad de hidrógeno y alta actividad de polimerización, podían producir un polímero que mostraba un alto MFR y alta estereorregularidad con un alto rendimiento usando una pequeña cantidad de hidrógeno, y que eran respetuosos con el medio ambiente.
- 10 Como queda claro de los resultados mostrados en la Tabla 2, se confirmó que el catalizador de polimerización que contiene el componente catalizador sólido obtenido en Ejemplo 4 podría producir un copolímero de bloques de etileno-propileno (ICP) que muestra alta estereorregularidad y un alto MFR mientras que se asegura una excelente actividad de copolimerización y excelentes propiedades de copolimerización.
- Por lo contrario, cuando se usan los catalizadores de polimerización que contienen respectivamente los componentes catalizadores sólidos en los Ejemplos Comparativos 1 a 3, aparecía un descenso en el MFR debido a la baja actividad de hidrógeno (Ejemplos Comparativos 1 a 3) y/o aparecía un descenso en la estereorregularidad y la actividad de polimerización (Ejemplos Comparativos 2 y 3). Cuando se usa el catalizador de polimerización que contiene el componente catalizador sólido obtenido en el Ejemplo Comparativo 4, se deterioraron la estereorregularidad, el MFR, la actividad de copolimerización, la razón de bloque, y similares, requeridos para un copolímero propileno-etileno en bloque (ICP).

Las realizaciones de la invención proporcionan por tanto catalizadores de polimerización de olefinas respetuosos con el medio ambiente que muestran alta actividad de hidrógeno y alta actividad de polimerización, pueden producir un polímero que muestra un alto MFR y alta estereorregularidad con un alto rendimiento usando una pequeña cantidad de hidrógeno, y muestra una alta actividad de polimerización y excelentes propiedades de copolimerización (por ejemplo, razón de bloque), y proporciona también un método para producir un polímero de olefina que utiliza el catalizador de polimerización de olefinas.

## **REIVINDICACIONES**

1. Un catalizador de polimerización de olefinas producido poniendo en contacto entre sí  $(\alpha)$  un componente catalizador sólido,  $(\beta)$  un compuesto de organoaluminio representado por la fórmula general (II), y  $(\gamma)$  un dador de electrones externo.

5 
$$R^2_p AIQ_{3-p}$$
 (II)

10

15

en donde  $R^2$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p es un número real que es mayor que 0 e igual o menor que 3, con la condición de que una pluralidad de  $R^2$  pueden ser o bien iguales o diferentes cuando están presentes una pluralidad de  $R^2$ , y una pluralidad de Q pueden ser bien iguales o diferentes cuando están presentes una pluralidad de Q, siendo producido el componente catalizador sólido ( $\alpha$ ) poniendo en contacto entre sí un compuesto de magnesio (a), un dador de electrones interno (b) representado por la fórmula general (I), y un compuesto de un elemento tetravalente y halógeno, en un disolvente orgánico inerte,

$$R_2^1C(COOCH_3)_2$$
 (I)

en donde R¹ se selecciona a partir de un grupo isobutilo, y siendo el dador de electrones externo (γ) uno o más compuestos seleccionados de diisopropildimetoxisilano y diciclopentildimetoxisilano.

- 2. El catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en donde el compuesto de magnesio (a) es un dialcoximagnesio.
- 3. El catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 1 ó 2, en donde el compuesto del elemento tetravalente y halógeno (c) es tetracloruro de titanio.
- 4. Un método para producir un polímero de olefina que comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
  - 5. El método para producir un polímero de olefina según la reivindicación 4, en donde el polímero de olefina es un copolímero de propileno y una olefina diferente de propileno.
- 6. El método para producir un polímero de olefina según la reivindicación 5, en donde la olefina es propileno y etileno, y se somete a copolimerización al azar en una única etapa o se somete a copolimerización de bloques, en donde el propileno se polimeriza en una primera etapa en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y el polipropileno resultante y el etileno se polimerizan en la segunda etapa.