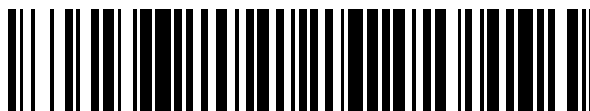


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 005**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 297/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2014 PCT/JP2014/053331**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14132806**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2014 E 14756251 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2963063**

54 Título: **Método de producción de un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas, catalizador para la polimerización de olefinas y método de producción de olefinas polimerizadas**

30 Prioridad:  
**27.02.2013 JP 2013037829**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.08.2017**

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

72 Inventor/es:  
**HOSAKA MOTOKI;  
NAKAMURA NORIAKI;  
YAMADA SHINGO y  
SUGANO TOSHIHIKO**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 629 005 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**

Método de producción de un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas, catalizador para la polimerización de olefinas y método de producción de olefinas polimerizadas

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

10 Se ha polimerizado una olefina (por ejemplo, propileno) usando un catalizador de polimerización de olefinas. El polímero de olefina resultante se ha fundido, se ha moldeado usando una máquina de moldeo o una máquina de estiramiento y se ha usado para una diversidad de aplicaciones (por ejemplo, partes para automóviles, partes para electrodomésticos, recipientes y películas).

Como componentes del catalizador de polimerización de olefina, se conocen un componente de catalizador sólido que incluye magnesio, titanio o un compuesto donante de electrones, y un átomo de halógeno como componentes esenciales. Se ha propuesto un número de catalizadores de polimerización de olefinas que incluye el componente de catalizador sólido, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organosilicio.

15 Se desea un polímero de olefina que exhiba fluidez elevada (caudal en masa fundida (MFR)), cuando se moldea usando una máquina de moldeo o una máquina de estiramiento.

20 El valor de MFR de un polímero de olefina depende en gran medida del peso molecular del polímero de olefina, y un polímero de olefina que tiene un peso molecular bajo tiende a tener un valor de MFR elevado. Por tanto, el peso molecular del polímero de olefina normalmente se reduce mediante la adición de una gran cantidad de hidrógeno durante la polimerización con el fin de obtener un polímero de olefina que tenga un valor de MFR elevado.

En los últimos años, se ha deseado un polímero que tenga un valor de MFR elevado, elevada estereo-regularidad, menor espesor y elevada resistencia física (es decir, excelente rigidez) para producir partes para electrodomésticos de gran tamaño y partes para automóviles (en particular parachoques).

25 A la vista de la situación anterior, el solicitante de la presente solicitud propuso un catalizador de polimerización de olefinas y un método de polimerización de olefinas que usaba el catalizador de polimerización de olefinas, incluyendo el catalizador de polimerización de olefinas un componente de catalizador sólido, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organosilicio, obteniéndose el componente de catalizador sólido poniendo en contacto un compuesto de magnesio, un compuesto de haluro de titanio tetravalente, un diéster de ácido malónico (compuesto donante de electrones internos) y un diéster de ácido ftálico (compuesto donante de electrones internos) (véase Documento de Patente 1 (JP-A-2004-107462)).

Documento de Patente 1: JP-A-2004-107462

35 El catalizador de polimerización de olefinas divulgado en el Documento de Patente 1 exhibe excelente actividad con respecto a hidrógeno en comparación con los catalizadores de polimerización conocidos, y un polímero de olefina obtenido usando el componente de catalizador sólido divulgado en el Documento de Patente 1 exhibe elevada fluidez (MFR) cuando se funde, y es particularmente útil cuando se produce un artículo moldeado grande por medio de moldeo por inyección.

40 De acuerdo con estudios adicionales llevados a cabo por los inventores de la invención, no obstante, se ha encontrado que resulta necesario aumentar la cantidad de cada compuesto donante de electrones internos con el fin de obtener un componente de catalizador sólido que tenga el contenido deseado de compuesto donante de electrones internos poniendo en contacto, de forma simultánea, dos o más compuestos donantes de electrones internos diferentes con los otros componentes para llevar a cabo la reacción. Como resultado de ello, se forma de manera sencilla una cantidad de exceso de complejo de compuesto donante de electrones y compuesto de haluro de titanio tetravalente, y la actividad de polimerización y la estereo-regularidad del polímero de olefina resultante disminuyen de forma sencilla cuando se usa el componente de catalizador resultante como componente de un catalizador de polimerización de olefinas.

Además, se desea el catalizador de polimerización de olefinas que pueda producir un polímero de olefina con elevada rigidez.

50 Cuando se produce un artículo moldeado grande por medio de moldeo por inyección, puede resultar necesario usar un copolímero de dos o más  $\alpha$ -olefinas (por ejemplo, propileno y etileno) en lugar de un homopolímero de una olefina individual (por ejemplo, propileno).

Por tanto, se desean el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas y el catalizador de polimerización de olefinas que exhiban excelente sostenibilidad de actividad de polimerización, garantizando de este modo que se pueda mantener una actividad de polimerización durante un tiempo prolongado cuando se produce la polimerización de una olefina individual (por ejemplo, propileno) y también se pueda mantener durante un tiempo

prolongado cuando se someten dos o más olefinas a copolimerización o polimerización de multi-etapa.

No obstante, cuando se copolimerizan propileno y otra  $\alpha$ -olefina por medio de un proceso de polimerización de multi-etapa usando un catalizador conocido, por ejemplo, la actividad de polimerización disminuye de forma significativa durante la copolimerización en la segunda etapa o etapas posteriores, cuando se produce un polímero que tiene elevada estereo-regularidad por medio de polimerización de propileno de primera etapa (homopolimerización).

A la vista de la situación anterior, un objetivo de la invención es proporcionar un método de producción de un nuevo componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas que logre excelente actividad de polimerización y elevada respuesta de hidrógeno durante la polimerización cuando se produce la homopolimerización o copolimerización de una olefina, y pueda producir un polímero de olefina que exhiba un valor de MFR elevado, elevada estereo-regularidad y excelente rigidez, al tiempo que se logre elevada sostenibilidad de actividad de polimerización, y también proporcione un catalizador de polimerización de olefinas y un método de producción de un polímero de olefina.

Los inventores llevaron a cabo amplios estudios con el fin de lograr el objetivo anterior y descubrieron que el objetivo anterior se puede lograr por medio de la producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas, llevando a cabo una primera etapa que pone en contacto un compuesto de magnesio, un compuesto de haluro de titanio tetravalente y un primer compuesto específico donante de electrones internos, unos con otros, para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado, una segunda etapa que pone en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más segundo compuesto donante de electrones internos con un producto obtenido en la primera etapa para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado, y una tercera etapa que pone en contacto uno o más tercer compuesto donante de electrones internos con un producto obtenido por medio de la segunda etapa para llevar a cabo la reacción, preparando el catalizador de polimerización de olefinas usando el componente de catalizador sólido, y haciendo reaccionar una olefina que usa el catalizador de polimerización de olefinas. Este descubrimiento ha conducido a la conclusión de la invención.

Diversos aspectos de la invención proporcionan lo siguiente.

(1) Un método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas que incluye:

una primera etapa que pone en contacto un compuesto de magnesio, un haluro de titanio tetravalente y uno o más primer compuesto donante de electrones internos excluyendo un diéster de ácido dicarboxílico aromático, unos con otros, para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado;

una segunda etapa que pone en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más segundo compuesto donante de electrones internos con un producto obtenido por medio de la primera etapa para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado; y

una tercera etapa que pone en contacto uno o más tercer compuesto donante de electrones internos con un producto obtenido por medio de la segunda etapa en un disolvente orgánico inerte, para lo cual se controla el contenido de compuesto de haluro de titanio tetravalente hasta un valor de 0 a 5 % en masa, sin añadir el compuesto de haluro de titanio tetravalente, para llevar a cabo la reacción.

(2) El método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con (1), en el que el primer compuesto donante de electrones internos es uno o más compuestos escogidos entre un éster de poli(ácido carboxílico) alifático, un éster de poli(ácido carboxílico) alicíclico y un compuesto de éter.

(3) El método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con (1) o (2), en el que el segundo compuesto donante de electrones internos se usa de forma que la proporción de "cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones internos/cantidad molar de compuesto de magnesio" sea de 0,001 a 10.

(4) El método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una cualquiera de (1) a (3), en el que el tercer compuesto donante de electrones internos se usa de forma que la proporción de "cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones internos/cantidad molar de compuesto de magnesio" sea de 0,001 a 10.

(5) El método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una cualquiera de (1) a (4), en el que el primer compuesto donante de electrones internos, el segundo compuesto donante de electrones internos y el tercer compuesto donante de electrones internos se usan de forma que se cumpla la relación de "cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos > cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones internos  $\geq$  cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones internos".

(6) Un catalizador de polimerización de olefinas producido poniendo en contacto un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una cualquiera de (1) a (5), un compuesto de organoaluminio

representado por medio de la siguiente fórmula general (I) y un compuesto donante de electrones externo, unos con otros,



5 en la que  $R^1$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p es un número real que cumple  $0 < p \leq 3$ .

(7) El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con (7), en el que el compuesto donante de electrones externo es uno o más compuestos de organosilicio escogidos entre un compuesto de organosilicio representado por medio de la siguiente fórmula general (II) y un compuesto de organosilicio representado por medio de la siguiente fórmula general (III),



10 en la que  $R^2$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, con la condición de que una pluralidad de  $R^2$  sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de  $R^2$ ,  $R^3$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, con la condición de que una pluralidad de  $R^3$  sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de  $R^3$ , y q es un número entero de 0 a 3,



20 en la que  $R^4$  y  $R^5$  son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo, con la condición de que  $R^4$  y  $R^5$  sean idénticos o diferentes, y opcionalmente unidos uno a otro para formar un anillo,  $R^6$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo aliloxi, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, o un grupo ariloxi, con la condición de que una pluralidad de  $R^6$  sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de  $R^6$ , y s es un número entero de 1 a 3.

(8) Un método de producción de un polímero de olefina que incluye polimerizar una olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con (6) o (7).

En particular, diversos aspectos de la invención proporcionan lo siguiente.

30 (1) Un método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas que incluye:

una primera etapa que pone en contacto un compuesto de magnesio, un haluro de titanio tetravalente y uno o más primer compuesto donante de electrones internos excluyendo un diéster de ácido dicarboxílico aromático, unos con otros, para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado;

35 una segunda etapa que pone en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más segundo compuesto donante de electrones internos con un producto obtenido por medio de la primera etapa para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado; y

40 una tercera etapa que pone en contacto uno o más tercer compuesto donante de electrones internos con un producto obtenido por medio de la segunda etapa en un disolvente orgánico inerte, para lo cual se controla el contenido de compuesto de haluro de titanio tetravalente hasta un valor de 0 a 5 % en masa, sin añadir el compuesto de haluro de titanio tetravalente, para llevar a cabo la reacción.

(2) El método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con (1), en el que el primer compuesto donante de electrones internos es uno o más compuestos escogidos entre un éster de poli(ácido carboxílico) alifático, un éster de poli(ácido carboxílico) alicíclico y un compuesto de éter.

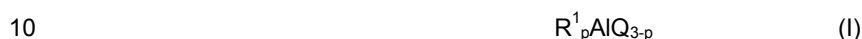
45 (3) El método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con (1), en el que el segundo compuesto donante de electrones internos se usa de forma que la proporción de "cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones internos/cantidad molar de compuesto de magnesio" sea de 0,001 a 10.

50 (4) El método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con (1), en el que el tercer compuesto donante de electrones internos se usa de forma que la proporción de "cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones internos/cantidad molar de compuesto de magnesio" sea de 0,001 a 10.

(5) El método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con

(1)', en el que el primer compuesto donante de electrones internos, el segundo compuesto donante de electrones internos y el tercer compuesto donante de electrones internos se usan de forma que se cumpla la relación de "cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos > cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones internos ≥ cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones internos".

- 5 (6)' Un catalizador de polimerización de olefinas producido poniendo en contacto un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una cualquiera de (1)' a (5)', un compuesto de organoaluminio representado por medio de la siguiente fórmula general (I) y un compuesto donante de electrones externo, unos con otros,

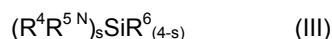


en la que R<sup>1</sup> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p es un número real que cumple 0 < p ≤ 3.

- 15 (7)' El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con (6)', en el que el compuesto donante de electrones externo es uno o más compuestos de organosilicio escogidos entre un compuesto de organosilicio representado por medio de la siguiente fórmula general (II) y un compuesto de organosilicio representado por medio de la siguiente fórmula general (III),



- 20 en la que R<sup>2</sup> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, con la condición de que una pluralidad de R<sup>2</sup> sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, con la condición de que una pluralidad de R<sup>3</sup> sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R<sup>3</sup>, y q es un número entero de 0 a 3,



- 25 en la que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo, con la condición de que R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> sean idénticos o diferentes, y opcionalmente unidos uno a otro para formar un anillo, R<sup>6</sup> es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo aliloxi, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, o un grupo ariloxi, con la condición de que una pluralidad de R<sup>6</sup> sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R<sup>6</sup>, y s es un número entero de 1 a 3.

- 35 (8)' Un método de producción de un polímero de olefina que incluye polimerizar una olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con (6)'.

(9)' Un método de producción de un polímero de olefina que incluye polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con (7)'.

- 40 Los aspectos de la invención además proporcionan un método de producción de un nuevo componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas que logra una excelente actividad de polimerización de olefinas y una elevada respuesta de hidrógeno durante la polimerización, cuando se produce la homopolimerización o copolimerización de una olefina, y puede producir un polímero de olefina que exhibe un elevado valor de MFR, elevada estereo-regioselectividad, y excelente rigidez al tiempo que logra elevada sostenibilidad de actividad de polimerización, y también proporciona un catalizador de polimerización de olefinas y un método de producción de un polímero de olefina.

- 45 A continuación, se describe un método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas (en lo sucesivo denominado "método de producción") de acuerdo con una realización de la invención.

- 50 El método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención incluye: una primera etapa que pone en contacto un compuesto de magnesio, un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más primer compuesto donante de electrones internos, excluyendo un diéster de ácido dicarboxílico aromático, unos con otros, para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado; una segunda etapa que pone en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más segundo compuesto donante de electrones internos con un producto obtenido en la primera etapa para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado; y una tercera etapa que pone en contacto uno o más tercer compuesto donante de electrones internos con un producto obtenido en la segunda etapa para llevar a cabo la reacción.

Primera etapa

El compuesto de magnesio usado junto con el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención puede ser uno o más compuestos de magnesio escogidos entre un dialcoximagnesio, un dihaluro de magnesio y un haluro de alcoximagnesio.

5 Entre estos compuestos de magnesio, se prefieren un dialcoximagnesio y un dihaluro de magnesio. Los ejemplos específicos de dialcoximagnesio y dihaluro de magnesio incluyen dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, dibutoximagnesio, etoximetoximagnesio, etoxipropoximagnesio, butoxietoximagnesio, dicloruro de magnesio, dibromuro de magnesio y diyoduro de magnesio. Entre estos, se prefieren dietoximagnesio y dicloruro de magnesio de forma particular.

10 El dialcoximagnesio puede ser un dialcoximagnesio obtenido por medio de reacción de metal de magnesio con un alcohol en presencia de un halógeno o un compuesto metálico que contiene halógeno.

Es preferible usar un dialcoximagnesio granular o en forma de polvo cuando se implementa el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención. El dialcoximagnesio puede tener una forma indefinida o una forma esférica.

15 Cuando se usa dialcoximagnesio esférico, el polvo polimérico resultante tiene mejor forma de partícula (más esférica) y una distribución más estrecha de tamaño de partícula. Esto posibilita la mejora de la capacidad de manipulación del polvo polimérico producido durante la polimerización, y elimina la aparición de problemas (por ejemplo, obstrucción) debidos al polvo fino incluido en el polvo polimérico.

20 No es necesario que el dialcoximagnesio esférico tenga una forma esférica perfecta, sino que puede tener una forma elíptica o forma de tipo patata. Es preferible que las partículas de dialcoximagnesio tengan una esfericidad de 3 o menos, más preferentemente de 1 a 2, y aún más preferentemente de 1 a 1,5.

25 Nótese que el término "esfericidad" usado en la presente memoria junto con las partículas de dialcoximagnesio se refiere a un valor obtenido por medio de fotografía de 500 o más partículas de dialcoximagnesio usando un microscopio de barrido electrónico, procesado de las partículas fotografiadas usando un soporte lógico de análisis de imágenes para determinar el área S y la longitud circunferencial L de cada partícula de dialcoximagnesio, cálculo de la esfericidad de cada partícula de dialcoximagnesio usando la siguiente expresión, y cálculo de su valor de media aritmética. La esfericidad es próxima a 1 cuando la forma de la partícula está próxima a un círculo real.

$$\text{Esfericidad de cada dialcoximagnesio } L^2 \div (4\pi \times S)$$

30 El tamaño medio de partícula D50 (es decir, el tamaño de partícula al 50 % en la distribución acumulada de tamaño de partícula en volumen) del dialcoximagnesio medido usando un analizador de difracción por láser/distribución de tamaño de partícula por dispersión es preferentemente de 1 a 200  $\mu\text{m}$ , y más preferentemente de 5 a 150  $\mu\text{m}$ .

El tamaño de partícula del dialcoximagnesio es preferentemente de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 5 a 60  $\mu\text{m}$  y aún más preferentemente de 10 a 50  $\mu\text{m}$ .

35 Es preferible que el contenido de dialcoximagnesio tenga una distribución estrecha de tamaño de partícula, y tenga un contenido bajo de partículas finas y contenido bajo de partículas gruesas.

40 Más específicamente, es preferible que el dialcoximagnesio tenga un contenido de partículas que tienen un tamaño de partícula (medido usando un analizador de difracción de láser/distribución de tamaño de partícula de dispersión) igual o menor que 5  $\mu\text{m}$  de 20 % o menos, y más preferentemente de 10 % o menos. Es preferible que el dialcoximagnesio tenga un contenido de partículas que tienen un tamaño de partícula (medido usando un analizador de difracción de láser/distribución de tamaño de partícula de dispersión) igual o mayor que 100  $\mu\text{m}$  de 10 % o menos, y más preferentemente de 5 % o menos.

45 La distribución de tamaño de partículas  $\ln(D90/D10)$  (en la que, D90 es el tamaño de partícula a 90 % de distribución acumulada de tamaño de partícula en volumen, y D10 es el tamaño de partícula a 10 % de distribución acumulada de tamaño de partícula en volumen) de dialcoximagnesio esférico es preferentemente de 3 o menos, y más preferentemente de 2 o menos.

El dialcoximagnesio esférico se puede producir usando el método divulgado en JP-A-58-41832, JP-A-62-51633, JP-A-3-74341, JP-A-4-368391 o JP-A-8-73388.

50 Cuando se implementa el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, es preferible que el compuesto de magnesio se use en forma de una disolución o suspensión cuando se somete a reacción. Cuando se usa el compuesto de magnesio en forma de disolución o suspensión, la reacción transcurre de forma ventajosa.

Cuando el compuesto de magnesio es sólido, el compuesto de magnesio se puede disolver en un disolvente que puede disolver el compuesto de magnesio para preparar una disolución de compuesto de magnesio, o se puede

suspender en un disolvente que no puede disolver el compuesto de magnesio para preparar una suspensión de compuesto de magnesio.

Cuando el compuesto es líquido, el compuesto de magnesio se puede usar directamente, o se puede disolver en un disolvente que puede disolver el compuesto de magnesio para preparar la disolución de compuesto de magnesio.

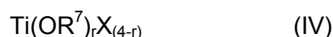
- 5 Los ejemplos de compuesto que puede disolver el compuesto de magnesio sólido incluyen al menos un compuesto escogido entre el grupo que consiste en un alcohol, un éter y un éster.

Los ejemplos específicos del compuesto que puede disolver el compuesto de magnesio incluyen alcoholes que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, 2-etilhexanol, octanol, dodecanol, alcohol octadecílico, alcohol oleílico, alcohol bencílico, alcohol fenético, alcohol cumílico, alcohol isopropílico, alcohol isopropilbencílico y etilen glicol, alcoholes que contienen halógeno que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como triclorometanol, tricloroetanol y triclorohexanol, éteres que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, tales como éter metílico, éter etílico, éter isopropílico, éter butílico, éter amílico, tetrahidrofurano, éter bencil etílico, éter dibutílico, anisol y éter difenílico, éteres de ácido metálicos tales como tetraetoxititanio, tetra-n-propoxititanio, tetrakispropoxititanio, tetrabutoxititanio, tetraetoxititanio, tetrabutoxititanio y tetraetoxicirconio. Entre estos, se prefieren alcoholes tales como etanol, propanol, butanol y 2-etilhexanol y se prefiere de forma particular 2-etilhexanol.

Los ejemplos de medio que no puede disolver el compuesto de magnesio sólido incluyen uno o más disolventes escogidos entre un disolvente de hidrocarburo saturado y un disolvente de hidrocarburo insaturado que no disuelven un compuesto de magnesio.

20 El disolvente de hidrocarburo saturado y el disolvente de hidrocarburo insaturado son seguros y tienen elevada versatilidad industrial. Los ejemplos de disolvente de hidrocarburos saturado y disolvente de hidrocarburo insaturado incluyen compuestos de hidrocarburo alifáticos lineales o ramificados que tienen un punto de ebullición de 50 a 200 °C, tal como hexano, heptano, decano y metilheptano, compuestos de hidrocarburo alicíclicos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200 °C, tal como ciclohexano, etilciclohexano y decahidronaftaleno, y compuestos de hidrocarburo aromáticos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200 °C, tales como tolueno, xileno y etilbenceno. Entre estos, se prefieren los compuestos de hidrocarburos alifáticos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200 °C, tales como hexano, heptano y decano, y compuestos de hidrocarburo aromáticos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200 °C, tales como tolueno, xileno y etilbenceno.

30 El compuesto de haluro de titanio tetravalente usado en la primera etapa incluido en el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención no está particularmente limitado, pero es preferentemente uno o más compuestos escogidos entre haluro de titanio y haluro de alcoxititanio representado por la siguiente fórmula general (IV).



35 en la que R<sup>7</sup> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno (por ejemplo, átomo de cloro, átomo de bromo o átomo de yodo) y r es un número entero de 0 a 3.

Los ejemplos de haluro de titanio incluyen tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio.

40 Los ejemplos de haluro de alcoxititanio incluyen tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de propoxititanio, 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 éstos, se prefieren los tetrahaluros de titanio, y se prefiere más tetracloruro de titanio.

Estos compuestos de titanio se pueden usar bien solos o en combinación.

45 Se usan uno o más de un primer compuesto donante de electrones internos que excluye un diéster de ácido dicarboxílico aromático en la primera etapa, incluido en el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención.

50 Preferentemente, el primer compuesto donante de electrones internos es un compuesto orgánico que incluye un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno. El primer compuesto donante de electrones internos puede ser uno o más compuestos escogidos entre un alcohol, un fenol, un éter, un éster excluyendo un diéster de ácido dicarboxílico aromático, una cetona, un haluro de ácido, un aldehído, una amina, una amida, un nitrilo, un isocianato, un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C o un enlace Si-N-C.

Nótese que el diéster de ácido dicarboxílico aromático que queda excluido del primer compuesto donante de electrones internos usado cuando se implementa el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención viene representado por medio de la

siguiente fórmula general (V).



5 en la que  $R^8$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o un átomo de halógeno,  $R^9$  y  $R^{10}$  son un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, con la condición de que  $R^9$  y  $R^{10}$  sean ambos idénticos o diferentes, y  $j$ , que es el número de sustituyentes de  $R^8$  sea 0, 1 o 2, con la condición de que  $R^8$  sean idénticos o diferentes cuando  $j$  es 2.

$R^8$  en el diéster de ácido dicarboxílico aromático representado por medio de la fórmula general (I) es un átomo de halógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

10 Los ejemplos de átomo de halógeno representado por  $R^8$  incluyen uno o más átomos escogidos entre un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

15 Los ejemplos del grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono representado por  $R^8$  incluyen uno o más grupos escogidos entre un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo neopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo isohexilo, un grupo 2,2-dimetilbutilo, un grupo 2,2-dimetilpentilo, un grupo isooctilo y un grupo 2,2-dimetilhexilo.

$R^9$  y  $R^{10}$  en el diéster de ácido dicarboxílico aromático representado por la fórmula general (V) son un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, con la condición de que  $R^9$  y  $R^{10}$  sean idénticos o diferentes.

20 Los ejemplos de grupo alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo neopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo 2,2-dimetilbutilo, un grupo 2,2-dimetilpentilo, un grupo isooctilo, un grupo 2,2-dimetilhexilo, un grupo n-nonilo, un grupo isononilo, un grupo n-decilo, un grupo isodecilo, un grupo n-dodecilo. Entre éstos, se prefieren un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo neopentilo, un grupo isohexilo, un grupo isooctilo (en particular un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo y un grupo neopentilo).

25  $j$  (es decir, el número de sustituyentes de  $R^8$ ) en el diéster de ácido dicarboxílico aromático representado por la fórmula general (V) es 0, 1 o 2, con la condición de que  $R^8$  (dos  $R^8$ ) sean idénticos o diferentes cuando  $j$  es 2.

El compuesto representado por la fórmula general (I) es un diéster de ácido ftálico cuando  $j$  es 0, y es un diéster de ácido ftálico sustituido cuando  $j$  es 1 o 2.

30 Los ejemplos específicos del diéster de ácido dicarboxílico aromático representado por la fórmula general (V) incluyen diésteres de ácido ftálico tales como ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-pentilo, ftalato de diisopentilo, ftalato de dineopentilo, ftalato de di-n-hexilo, ftalato de di-t-hexilo, ftalato de metiletilo, ftalato de (etil)n-propilo, ftalato de etilisopropilo, ftalato de (etil)-n-butilo, ftalato de etilisobutilo, ftalato de (etil)n-pentilo, ftalato de etilisopentilo, ftalato de etilneopentilo y ftalato de (etil)n-hexilo, diésteres de ácido ftálico sustituidos con halógeno tales como 4-cloroftalato de dietilo, 4-cloroftalato de di-n-propilo, 4-cloroftalato de diisopropilo, 4-cloroftalato de di-n-butilo, 4-cloroftalato de diisobutilo, 4-bromoftalato de dietilo, 4-bromoftalato de di-n-propilo, 4-bromoftalato de diisopropilo, 4-bromoftalato de di-n-butilo y 4-bromoftalato de diisobutilo, diésteres de ácido ftálico sustituido con alquilo tales como 4-metilftalato de dietilo, 4-metilftalato de di-n-propilo, 4-metilftalato de diisopropilo, 4-metilftalato de di-n-butilo y 4-metilftalato de diisobutilo.

40 Se prefieren más un compuesto de éter (por ejemplo, monoéter, diéter y carbonato de éter) y un éster (por ejemplo, éster de ácido monocarboxílico y éster de poli(ácido carboxílico) que excluye un éster de poli(ácido carboxílico) aromático) como primer compuesto donante de electrones internos. El primer compuesto donante de electrones internos es, todavía más preferentemente, uno o más compuestos escogidos entre un éster de poli(ácido carboxílico) alifático, un éster de poli(ácido carboxílico) alicíclico, un diéter y un carbonato de éter.

45 Los ejemplos de éster de poli(ácido carboxílico) alifático incluyen un éster de poli(ácido carboxílico) alifático saturado y un éster de poli(ácido carboxílico) alifático insaturado.

50 Los ejemplos de éster de poli(ácido carboxílico) alifático saturado incluyen un diéster de ácido malónico, un diéster de ácido succínico, un diéster de ácido fumárico, un diéster de ácido adípico y un diéster de ácido glutárico. Preferentemente, el éster de poli(ácido carboxílico) alifático saturado es un compuesto, o dos o más compuestos, escogidos entre un diéster de ácido malónico, un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo, un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo y un diéster de ácido succínico.

Los ejemplos de éster de poli(ácido carboxílico) alifático insaturado incluyen un diéster de ácido maleico. Preferentemente, el éster de poli(ácido carboxílico) alifático insaturado es un compuesto, o dos o más compuestos, escogidos entre diéster de ácido maleico y un diéster de ácido maleico con sustitución de alquilo.



Los ejemplos de diéster de ácido maleico que se puede usar como primer compuesto donante de electrones internos incluyen succinato de dietilo, succinato de dibutilo, metilsuccinato de dietilo y 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo. Entre éstos, se prefieren succinato de dietilo y 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo.

5 Los ejemplos de diéster de ácido maleico que se puede usar como primer compuesto donante de electrones internos incluyen maleato de dietilo, maleato de di-n-propilo, maleato de diisopropilo, maleato de di-n-butilo, maleato de diisobutilo, maleato de di-n-pentilo, maleato de dineopentil, maleato de dihexilo y maleato de dioctilo. Entre éstos, se prefieren maleato de dietilo, maleato de di-n-butilo y maleato de diisobutilo.

10 Los ejemplos de diéster de ácido maleico con sustitución de alquilo que se puede usar como primer compuesto donante de electrones internos incluyen isopropilbromomaleato de dietilo, butilbromomaleato de dietilo, isobutilbromomaleato de dietilo, diisopropilmaleato de dietilo, dibutilmaleato de dietilo, diisobutilmaleato de dietilo, diisopentilmaleato de dietilo, isopropilisobutilmaleato de dietilo, isopropilisopentilmaleato de dietilo, (3-cloro-n-propil)maleato de dietilo, bis(3-bromo-n-propil)maleato de dietilo, dimetilmaleato de dibutilo y dietilmaleato de dibutilo. Entre éstos, se prefieren dimetilmaleato de dibutilo, dietilmaleato de dibutilo y diisobutilmaleato de dietilo.

15 Los ejemplos de diéster de ácido malónico que se puede usar como primer compuesto donante de electrones internos incluyen malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de di-n-propilo, malonato de diisopropilo, malonato de di-n-butilo, malonato de diisobutilo y malonato de dineopentilo. Entre éstos, se prefieren malonato de dimetilo, malonato de dietilo y malonato de diisobutilo.

20 Es preferible un diéster de ácido malónico sustituido como primer compuesto donante de electrones internos. Los ejemplos de diéster de ácido malónico sustituido que se puede usar como primer compuesto donante de electrones internos incluyen un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo, un diéster de ácido malónico con sustitución de halógeno y un diéster de ácido malónico con sustitución de haluro de alquilo. Entre estos, se prefieren un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo y un diéster de ácido malónico con sustitución de halógeno, y se prefiere más un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo.

25 Los ejemplos de diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo incluyen diésteres de ácido monoalquilmalónico tales como metilmalonato de dimetilo, metilmalonato de dietilo, metilmalonato de dipropilo, metilmalonato de diisopropilo, metilmalonato de dibutilo, metilmalonato de diisobutilo, metilmalonato de dineopentilo, etilmalonato de dimetilo, etilmalonato de dietilo, etilmalonato de dipropilo, etilmalonato de diisopropilo, etilmalonato de dibutilo, etilmalonato de diisobutilo, etilmalonato de dineopentilo, propilmalonato de dimetilo, isopropilmalonato de dietilo, isopropilmalonato de dipropilo, isopropilmalonato de diisopropilo, isopropilmalonato de dibutilo, isopropilmalonato de diisobutilo, isopropilmalonato de dineopentilo, isobutilmalonato de dimetilo, isobutilmalonato de dietilo, isobutilmalonato de dipropilo, isobutilmalonato de diisopropilo, isobutilmalonato de dibutilo, isobutilmalonato de diisobutilo, isobutilmalonato de dineopentilo, isopentilmalonato de dimetilo, isopentilmalonato de dietilo, isopentilmalonato de dipropilo, isopentilmalonato de diisopropilo, isopentilmalonato de dibutilo, isopentilmalonato de diisobutilo e isopentilmalonato de dineopentilo, diésteres de ácido dialquilmalónico tales como  
30 ciclopentilmetilmalonato de dimetilo, ciclopentilmetilmalonato de dietilo, ciclopentilmetilmalonato de dipropilo, ciclopentilmetilmalonato de diisopropilo, ciclopentilmetilmalonato de dibutilo, ciclopentilmetilmalonato de diisobutilo, ciclopentilmetilmalonato de dineopentilo, ciclopentiletilmalonato de dimetilo, ciclopentiletilmalonato de dietilo, ciclopentiletilmalonato de dipropilo, ciclopentiletilmalonato de diisopropilo, ciclopentiletilmalonato de dibutilo, ciclopentiletilmalonato de diisobutilo, ciclopentiletilmalonato de dineopentilo, ciclopentilpropilmalonato de dimetilo, ciclopentilpropilmalonato de dietilo, ciclopentilpropilmalonato de dipropilo, ciclopentilpropilmalonato de diisopropilo, ciclopentilpropilmalonato de dibutilo, ciclopentilpropilmalonato de diisobutilo, ciclopentilpropilmalonato de dineopentilo, ciclopentilisobutilmalonato de dimetilo, ciclopentilisobutilmalonato de dietilo, ciclopentilisobutilmalonato de dipropilo, ciclopentilisobutilmalonato de diisopropilo, ciclopentilisobutilmalonato de dibutilo, ciclopentilisobutilmalonato de diisobutilo, ciclopentilisobutilmalonato de dineopentilo, ciclopentilisopentilmalonato de dimetilo, ciclopentilisopentilmalonato de dietilo, ciclopentilisopentilmalonato de dipropilo, ciclopentilisopentilmalonato de diisopropilo, ciclopentilisopentilmalonato de dibutilo, ciclopentilisopentilmalonato de diisobutilo, ciclopentilisopentilmalonato de dineopentilo, ciclohexilmetilmalonato de dimetilo, ciclohexilmetilmalonato de dietilo, ciclohexilmetilmalonato de dipropilo, ciclohexilmetilmalonato de diisopropilo, ciclohexilmetilmalonato de dibutilo, ciclohexilmetilmalonato de diisobutilo, ciclohexilmetilmalonato de dineopentilo, ciclohexiletilmalonato de dimetilo, ciclohexiletilmalonato de dietilo, ciclohexiletilmalonato de dipropilo, ciclohexiletilmalonato de diisopropilo, ciclohexiletilmalonato de dibutilo, ciclohexiletilmalonato de diisobutilo, ciclohexiletilmalonato de dineopentilo, ciclohexilpropilmalonato de dimetilo, ciclohexilpropilmalonato de dietilo, ciclohexilpropilmalonato de dipropilo, ciclohexilpropilmalonato de diisopropilo, ciclohexilpropilmalonato de dibutilo, ciclohexilpropilmalonato de diisobutilo, ciclohexilpropilmalonato de dineopentilo, ciclohexilisobutilmalonato de dimetilo, isobutilmalonato de dietilo, ciclohexilisobutilmalonato de dipropilo, ciclohexilisobutilmalonato de diisopropilo, ciclohexilisobutilmalonato de dibutilo, ciclohexilisobutilmalonato de diisobutilo, ciclohexilisobutilmalonato de dineopentilo, ciclohexilisopentilmalonato de dimetilo, ciclohexilisopentilmalonato de dietilo, ciclohexilisopentilmalonato de dipropilo, ciclohexilisopentilmalonato de diisopropilo, ciclohexilisopentilmalonato de dibutilo, ciclohexilisopentilmalonato de diisobutilo, ciclohexilisopentilmalonato de dineopentilo, fenilmetilmalonato de dimetilo, fenilmetilmalonato de dietilo, fenilmetilmalonato de dipropilo, fenilmetilmalonato de diisopropilo, fenilmetilmalonato de dibutilo, fenilmetilmalonato de diisobutilo, fenilmetilmalonato de dineopentilo, feniletilmalonato de dimetilo, feniletilmalonato de dietilo,

feniletilmalonato de dipropilo, feniletilmalonato de diisopropilo, feniletilmalonato de dibutilo, feniletilmalonato de diisobutilo, feniletilmalonato de dineopentilo, fenilpropilmalonato de dimetilo, fenilisopropilmalonato de dietilo, fenilisopropilmalonato de dipropilo, fenilisopropilmalonato de diisopropilo, fenilisopropilmalonato de dibutilo, fenilisopropilmalonato de diisobutilo, fenilisopropilmalonato de dineopentilo, fenilisobutilmalonato de dimetilo, fenilisobutilmalonato de dietilo, fenilisobutilmalonato de dipropilo, fenilisobutilmalonato de diisopropilo, fenilisobutilmalonato de dibutilo, fenilisobutilmalonato de diisobutilo, fenilisobutilmalonato de dineopentilo, fenilisopentilmalonato de dimetilo, fenilisopentilmalonato de dietilo, fenilisopentilmalonato de dipropilo, fenilisopentilmalonato de diisopropilo, fenilisopentilmalonato de dibutilo, fenilisopentilmalonato de diisobutilo, fenilisopentilmalonato de dineopentilo, diisopropilmalonato de dimetilo, diisopropilmalonato de dietilo, diisopropilmalonato de dipropilo, diisopropilmalonato de diisopropilo, diisopropilmalonato de dibutilo, diisopropilmalonato de diisobutilo, diisopropilmalonato de dineopentilo, diisobutilmalonato de dimetilo, diisobutilmalonato de dietilo, diisobutilmalonato de dipropilo, diisobutilmalonato de diisopropilo, diisobutilmalonato de dibutilo, diisopentilmalonato de dietilo, diisopentilmalonato de dipropilo, diisopentilmalonato de diisopropilo, diisopentilmalonato de dibutilo, diisopentilmalonato de diisobutilo, diisopentilmalonato de dineopentilo, isopropilisobutilmalonato de dimetilo, isopropilisobutilmalonato de dietilo, isopropilisobutilmalonato de dipropilo, isopropilisobutilmalonato de diisopropilo, isopropilisobutilmalonato de dibutilo, isopropilisobutilmalonato de diisobutilo, isopropilisobutilmalonato de dineopentilo, isopropilisopentilmalonato de dimetilo, isopropilisopentilmalonato de dietilo, isopropilisopentilmalonato de dipropilo, isopropilisopentilmalonato de diisopropilo, isopropilisopentilmalonato de dibutilo, isopropilisopentilmalonato de diisobutilo e isopropilisopentilmalonato de dineopentilo y diésteres de ácido alquilidenmalónico tales como propilidenmalonato de dimetilo, propilidenmalonato de dietilo, propilidenmalonato de di-n-propilo, propilidenmalonato de diisobutilo, propilidenmalonato de di-n-butilo, butilidenmalonato de dimetilo, butilidenmalonato de dietilo, butilidenmalonato de di-n-propilo, butilidenmalonato de diisobutilo, butilidenmalonato de di-n-butilo, pentilidenmalonato de dimetilo, pentilidenmalonato de dietilo, pentilidenmalonato de di-n-propilo, pentilidenmalonato de diisobutilo, pentilidenmalonato de di-n-butilo, hexilidenmalonato de dimetilo, hexilidenmalonato de dietilo, hexilidenmalonato de di-n-propilo, hexilidenmalonato de diisobutilo, hexilidenmalonato de di-n-butilo, (2-metilpropiliden)malonato de dimetilo, (2-metilpropiliden)malonato de dietilo, (2-metilpropiliden)malonato de di-n-propilo, (2-metilpropiliden)malonato de diisobutilo, (2-metilpropiliden)malonato de di-n-butilo, (2,2-dimetilpropiliden)malonato de dietilo, (2-metilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-metilbutiliden)malonato de dietilo, (2-metilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-metilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2-metilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2-etilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-etilbutiliden)malonato de dietilo, (2-etilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-etilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2-etilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2-etilpentiliden)malonato de dimetilo, (2-etilpentiliden)malonato de dietilo, (2-etilpentiliden)malonato de di-n-propilo, (2-etilpentiliden)malonato de diisobutilo, (2-etilpentiliden)malonato de di-n-butilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de dietilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (3-metilbutiliden)malonato de dimetilo, (3-metilbutiliden)malonato de dietilo, (3-metilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (3-metilbutiliden)malonato de diisobutilo, (3-metilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de dimetilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de dietilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2-n-propilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-n-propilbutiliden)malonato de dietilo, (2-n-propilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2-n-propilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de dietilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de dimetilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de dietilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de di-n-propilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de diisobutilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de di-n-butilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de dimetilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de dietilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de di-n-propilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de diisobutilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de di-n-butilo, (ciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (ciclohexilmetilen)malonato de dietilo, (ciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (ciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo, (ciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo, (ciclopentilmetilen)malonato de dimetilo, (ciclopentilmetilen)malonato de dietilo, (ciclopentilmetilen)malonato de di-n-propilo, (ciclopentilmetilen)malonato de diisobutilo, (ciclopentilmetilen)malonato de di-n-butilo (1-metilpropiliden)malonato de dimetilo, (1-metilpropiliden)malonato de dietilo, (1-metilpropiliden)malonato de di-n-propilo, (1-metilpropiliden)malonato de diisobutilo, (1-metilpropiliden)malonato de di-n-butilo, (1-etilpropiliden)malonato de dietilo, (di-t-butilmetilen)malonato de dimetilo, (di-t-butilmetilen)malonato de dietilo, (di-t-butilmetilen)malonato de di-n-propilo, (di-t-butilmetilen)malonato de diisobutilo, (di-t-butilmetilen)malonato de di-n-butilo, (diisobutilmetilen)malonato de dimetilo, (diisobutilmetilen)malonato de dietilo, (diisobutilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diisobutilmetilen)malonato de diisobutilo, (diisobutilmetilen)malonato de di-n-butilo, (diisopropilmetilen)malonato de dimetilo, (diisopropilmetilen)malonato de dietilo, (diisopropilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diisopropilmetilen)malonato de diisobutilo, (diisopropilmetilen)malonato de di-n-butilo, (diciclopentilmetilen)malonato de dimetilo, (diciclopentilmetilen)malonato de dietilo, (diciclopentilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diciclopentilmetilen)malonato de diisobutilo, (diciclopentilmetilen)malonato de di-n-butilo, (diciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (diciclohexilmetilen)malonato de dietilo, (diciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo, (diciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo, bencilidenmalonato de dimetilo, bencilidenmalonato de dietilo, bencilidenmalonato de di-n-propilo,

bencilidenmalonato de diisobutilo, bencilidenmalonato de di-n-butilo, (1-metilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-metilbenciliden)malonato de dietilo, (1-metilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-metilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-metilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-etilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-etilbenciliden)malonato de dietilo, (1-etilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-etilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-etilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-n-propilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-n-propilbenciliden)malonato de dietilo, (1-n-propilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-n-propilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-n-propilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de dietilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de dietilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de dietilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de dietilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-n-pentilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-n-pentilbenciliden)malonato de dietilo, (1-n-pentilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-n-pentilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-n-pentilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de dimetilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de dietilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de di-n-propilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de diisobutilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de di-n-butilo, (4-metilfenilmetilen)malonato de dimetilo, (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de dimetilo, (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de dietilo, (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de di-n-propilo, (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de diisobutilo, (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de di-n-butilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de dimetilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de dietilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de di-n-propilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de diisobutilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de di-n-butilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de dietilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de dietilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de dimetilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de dietilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de di-n-propilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de diisobutilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de di-n-butilo, (naftilmetilen)malonato de dimetilo, (naftilmetilen)malonato de dietilo, (naftilmetilen)malonato de di-n-propilo, (naftilmetilen)malonato de diisobutilo, (naftilmetilen)malonato de di-n-butilo, (1-n-hexilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-n-hexilbenciliden)malonato de dietilo, (1-n-hexilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-n-hexilbenciliden)malonato de diisobutilo y (1-n-hexilbenciliden)malonato de di-n-butilo.

Entre estos, se prefieren los diésteres de ácido dialquilmalónico y los diésteres de ácido alquilidenmalónico, y se prefieren más los diésteres de ácido dialquilmalónico tales como etilciclopentilmalonato de dimetilo, etilciclopentilmalonato de dietilo, diisobutilmalonato de dimetilo y diisobutilmalonato de dietilo y diésteres de ácido alquilidenmalónico tales como bencilidenmalonato de dimetilo y bencilidenmalonato de dietilo.

Los ejemplos de éster de poli(ácido carboxílico) alicíclico incluyen un éster de poli(ácido carboxílico) alicíclico saturado y un éster de poli(ácido carboxílico) alicíclico insaturado. Los ejemplos específicos de éster de poli(ácido carboxílico) alicíclico incluyen un diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico y un diéster de ácido cicloalcano dicarboxílico.

Los ejemplos del diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico que se puede usar como primer compuesto donante de electrones internos incluyen un diéster de ácido ciclopentano-1,2-carboxílico, un diéster de ácido ciclopentano-1,3-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, un diéster de ácido cicloheptano-1,2-dicarboxílico, un diéster de ácido cicloheptano-1,2-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclooctano-1,2-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclooctano-1,3-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclodecano-1,2-dicarboxílico y un diéster de ácido ciclodecano-1,3-dicarboxílico.

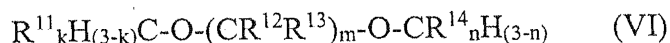
Entre estos, se prefieren los compuestos que tienen una estructura de diéster de ácido cicloalcano-1,2-dicarboxílico, tal como ciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo, ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo, ciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo, ciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo, cicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo, cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo, ciclooctano-1,2-dicarboxilato de dietilo y ciclodecano-1,2-dicarboxilato de dietilo.

Los ejemplos de diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico sustituido (en los que algunos átomos de hidrógeno del grupo cicloalquilo están sustituido por un grupo alquilo) que se puede usar como primer compuesto donante de

electrones internos incluyen 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, 5-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo y 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo.

Los ejemplos de diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico que se puede usar como primer compuesto donante de electrones internos incluyen un diéster de ácido ciclopentanodicarboxílico, un diéster de ácido ciclohexanodicarboxílico, un diéster de ácido cicloheptanodicarboxílico, un diéster de ácido ciclooctanodicarboxílico, un diéster de ácido ciclodecenodicarboxílico y un diéster de ácido bifenildicarboxílico. Los ejemplos específicos de diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico incluyen diésteres de ácido 1-ciclohexano-1,2-dicarboxílico tales como 1-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dimetilo, 1-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dietilo, 1-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, 1-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, 1-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, 1-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, 1-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dihexilo, 1-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de diheptilo, 1-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dioctilo, 1-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de didecilo, 1-ciclohexen-1,3-dicarboxilato de dietilo y 1-ciclohexen-1,3-dicarboxilato de diisobutilo, diésteres de ácido 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico tales como 4-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dimetilo, 4-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dietilo, 4-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, 4-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, 4-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, 4-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, 4-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dihexilo, 4-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de diheptilo, 4-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dioctilo, 4-ciclohexen-1,2-dicarboxilato de didecilo, 4-ciclohexen-1,3-dicarboxilato de dietilo y 4-ciclohexen-1,3-dicarboxilato de diisobutilo, diésteres de ácido 3-ciclopenten-1,2-dicarboxílico tales como 3-ciclopenten-1,2-dicarboxilato de dietilo, 3-ciclopenten-1,2-dicarboxilato de diisobutilo y 3-ciclopenten-1,2-dicarboxilato de diheptilo, diésteres de ácido 3-ciclopenten-1,3-dicarboxílico tales como 3-ciclopenten-1,2-dicarboxilato de didecilo, 3-ciclopenten-1,3-dicarboxilato de dietilo y 3-ciclopenten-1,3-dicarboxilato de diisobutilo, diésteres de ácido 4-ciclohepten-1,2-dicarboxílico tales como 4-ciclohepten-1,2-dicarboxilato de dietilo, 4-ciclohepten-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, 4-ciclohepten-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, 4-ciclohepten-1,2-dicarboxilato de diheptilo, 4-ciclohepten-1,2-dicarboxilato de didecilo, 4-ciclohepten-1,3-dicarboxilato de dietilo, 4-ciclohepten-1,3-dicarboxilato de diisobutilo, 5-cicloocten-1,2-dicarboxilato de dietilo y 6-ciclodecen-1,2-dicarboxilato de dietilo. Es preferible usar uno o más compuestos escogidos entre diésteres de ácido 1-ciclohexen-1,2-dicarboxílico y diésteres de ácido 4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico.

Los ejemplos de diéster que se puede usar como primer compuesto donante de electrones internos incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (VI).



en la que  $R^{11}$  y  $R^{14}$  son un átomo de halógeno o un grupo inorgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, con la condición de que  $R^{11}$  y  $R^{14}$  sean idénticos o diferentes, y  $R^{12}$  y  $R^{13}$  sean un átomo de hidrógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de halógeno o un grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, con la condición de que  $R^{12}$  y  $R^{13}$  sean idénticos o diferentes. El grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono puede incluir al menos un átomo escogido entre un átomo de oxígeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo y un átomo de boro. Cuando está presente una pluralidad de grupos orgánicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, la pluralidad de grupos orgánicos se pueden unir unos a otros para formar un anillo.  $k$  es un número entero de 0 a 3. Cuando  $k$  es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de  $R^{11}$  son idénticos o diferentes.  $m$  es un número entero de 1 a 10. Cuando  $m$  es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de  $R^{12}$  son idénticos o diferentes y una pluralidad de  $R^{13}$  son idénticos o diferentes.  $n$  es un número entero de 0 a 3. Cuando  $n$  es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de  $R^{14}$  son idénticos o diferentes.

Cuando  $R^{11}$  o  $R^{14}$  en el compuesto representado por medio de la fórmula general (VI) es un átomo de halógeno, el átomo de halógeno puede ser un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo, por ejemplo. El átomo de halógeno es preferentemente un átomo de flúor, un átomo de yodo, por ejemplo. El átomo de halógeno es preferentemente un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo.

Los ejemplos de grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono representado por  $R^{11}$  o  $R^{14}$  incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo hexilo, un grupo octilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo y un grupo fenilo. Entre éstos, se prefiere un grupo metilo y un grupo etilo.

Cuando el compuesto representado por medio de la fórmula general (VI) incluye una pluralidad de grupos orgánicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, la pluralidad de grupos orgánicos puede unirse unos a otros para formar un anillo. En este caso, (1)  $R^{11}$  y  $R^{11}$  (cuando  $k$  es igual o mayor que 2), (2)  $R^{14}$  y  $R^{14}$  (cuando  $n$  es igual o mayor que 2), (3)  $R^{12}$  y  $R^{12}$  (cuando  $m$  es igual o mayor que 2), (4)  $R^{13}$  y  $R^{13}$  (cuando  $m$  es igual o mayor que 2), (5)  $R^{11}$  y  $R^{12}$ , (6)  $R^{11}$  y  $R^{13}$ , (7)  $R^{11}$  y  $R^{14}$ , (8)  $R^{12}$  y  $R^{13}$ , (9)  $R^{12}$  y  $R^{14}$  o (10)  $R^{13}$  y  $R^{14}$  pueden unirse unos a otros para formar un anillo. Es preferible que  $R^{12}$  y  $R^{13}$  (véase (8)) se unan uno a otro para formar un anillo. Es más preferible que  $R^{12}$  y  $R^{13}$  se unan uno a otro para formar un anillo.

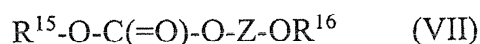
Los ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula general (VI) incluyen 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, 9,9-bis(etoximetil)fluoreno, 9-metoxi-9-etoximetilfluoreno, 9,9-bis(metoximetil)-2,7-dimetilfluoreno, 9,9-bis(metoximetil)-2,6-diisopropilfluoreno, 9,9-bis(metoximetil)-3,6-diisobutilfluoreno, 9,9-bis(metoximetil)-2-isobutil-7-isopropilfluoreno, 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diclorofluoreno y 9,9-bis(metoximetil)-2-cloro-7-isopropilfluoreno. Entre éstos, se prefieren 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, y un compuesto, o dos o más compuestos, escogidos entre 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno resultan más preferidos. El compuesto representado por medio de la fórmula general (VI) es de forma particular preferentemente 2-isopropil-2-isobutil-1,2-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano o 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

k en el compuesto representado por medio de la fórmula (VI) es un número entero de 0 a 3, preferentemente un número entero de 0 a 2, y más preferentemente de 0 a 1. Cuando k es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de R<sup>11</sup> son idénticos o diferentes.

m en el compuesto representado por medio de la fórmula (VI) es un número entero de 1 a 10, preferentemente un número entero de 1 a 8, y más preferentemente de 1 a 6. Cuando m es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de R<sup>12</sup> son idénticos o diferentes, y una pluralidad de R<sup>13</sup> son idénticos o diferentes.

n en el compuesto representado por medio de la fórmula (VI) es un número entero de 0 a 3, preferentemente un número entero de 0 a 2, y más preferentemente de 0 a 1. Cuando n es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de R<sup>14</sup> son idénticos o diferentes.

Los ejemplos del carbonato de éter que se puede usar como primer compuesto donante de electrones incluyen un compuesto representado por medio de la fórmula general (VII).



en la que R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> son un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo con sustitución de halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno con sustitución de halógeno lineal que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo que contiene un átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que tiene terminación de un átomo de carbono (con la condición de que se excluye el grupo que tiene terminación de un grupo C=N), un grupo de hidrocarburo que contiene un átomo de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que tiene terminación de un átomo de carbono (con la condición de que se excluye un grupo que tiene terminación de grupo carbonilo) o un grupo de hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que tiene terminación de un átomo de carbono (con la condición de que se excluye un grupo que tiene terminación de grupo C=P), con la condición de que R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> son idénticos o diferentes, y Z es un grupo de enlace que une los átomos de oxígeno a través de un átomo de carbono o una cadena de carbono.

Los ejemplos de grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> en el compuesto representado por medio de la fórmula general (VII) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo, un grupo n-decilo. Entre éstos, se prefieren grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> incluyen grupos alquilo que incluyen un átomo de carbono secundario o un átomo de carbono terciario (por ejemplo, grupo isopropilo, grupo isobutilo, grupo t-butilo, grupo isopentilo o grupo neopentilo). Entre éstos, se prefieren los grupos alquilo ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo alqueno lineal que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> incluyen un grupo alilo, un grupo 3-butenilo, un grupo 4-hexenilo, un grupo 5-hexenilo, un grupo 7-octenilo y un grupo 10-dodecenilo. Entre estos, se prefieren los grupos alqueno lineales que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> incluyen un grupo isopropenilo, un grupo isobutenilo, un grupo isopentilo y un grupo 2-etil-3-hexenilo.

Entre éstos, se prefieren grupos alqueno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo alquilo con sustitución de halógeno lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por  $R^{15}$  y  $R^{16}$  incluyen un grupo de haluro de metilo, un grupo de haluro de etilo, un grupo de haluro de n-propilo, un grupo de haluro de n-butilo, un grupo de haluro de n-pentilo, un grupo de haluro de n-hexilo, un grupo de haluro de n-pentilo, un grupo de haluro de n-octilo, un grupo de haluro de nonilo, un grupo de haluro de decilo, un grupo undecilo sustituido con halógeno y un grupo dodecilo sustituido con halógeno. Entre estos, se prefieren grupos alquilo con sustitución de halógeno lineales que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo alquilo con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por  $R^{15}$  y  $R^{16}$  incluyen un grupo de haluro de isopropilo, un grupo de haluro de isobutilo, un grupo de haluro de 2-etilhexilo y un grupo de haluro de neopentilo. Entre estos, se prefieren grupos alquilo con sustitución de halógeno ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo alqueno con sustitución de halógeno lineal que tiene de 2 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por  $R^{15}$  y  $R^{16}$  incluyen un grupo vinilo 2-halogenado, un grupo alilo 3-halogenado, un grupo 2-butenilo 3-halogenado, un grupo 3-butenilo 4-halogenado, un grupo 2-butenilo perhalogenado, un grupo 4-hexenilo 6-halogenado y un grupo metil-2-propenilo 3-trihalogenado. Entre éstos, se prefieren grupos alqueno con sustitución de halógeno lineales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo alqueno con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por  $R^{15}$  y  $R^{16}$  incluyen un grupo 2-butenilo 3-trihalogenado, un grupo etil-3-hexenilo 2-pentahalogenado, un grupo 3-etil-4-hexenilo 6-halogenado y un grupo isobutenilo 3-halogenado. Entre éstos, se prefieren grupos alqueno con sustitución de halógeno ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por  $R^{15}$  y  $R^{16}$  incluyen un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo tetrametilciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo metilciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclonoilo, un grupo ciclodecilo y un grupo butilciclopentilo. Entre éstos, se prefieren grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por  $R^{15}$  y  $R^{16}$  incluyen un grupo ciclopropenilo, un grupo ciclopentenilo, un grupo ciclohexenilo, un grupo ciclooctenilo y un grupo norborneno. Entre éstos, se prefieren los grupos cicloalqueno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo cicloalquilo con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por  $R^{15}$  y  $R^{16}$  incluyen un grupo ciclopropilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclobutilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclopentilo con sustitución de halógeno, un grupo trimetilciclopentilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclohexilo con sustitución de halógeno, un grupo metilciclohexilo con sustitución de halógeno, un grupo cicloheptilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclooctilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclonoilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclodecilo con sustitución de halógeno y un grupo butilciclopentilo con sustitución de halógeno. Entre éstos, se prefieren grupos cicloalquilo con sustitución de halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo cicloalqueno con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden venir representados por  $R^{15}$  y  $R^{16}$  incluyen un grupo ciclopropenilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclobutenilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclopentenilo con sustitución de halógeno, un grupo trimetilciclopentenilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclohexenilo con sustitución de halógeno, un grupo cicloheptenilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclooctenilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclonoilenilo con sustitución de halógeno, un grupo ciclodecenilo con sustitución de halógeno y un grupo butilciclopentenilo con sustitución de halógeno. Entre éstos, se prefieren grupos cicloalqueno con sustitución de halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que pueden venir representados por  $R^{15}$  y  $R^{16}$  incluyen un grupo fenilo, un grupo metilfenilo, un grupo dimetilfenilo, un grupo etilfenilo, un grupo bencilo, un grupo 1-feniletilo, un grupo 2-feniletilo, un grupo 2-fenilpropilo, un grupo 1-fenibutilo, un grupo 4-fenilbutilo, un grupo 2-fenilheptilo, un grupo toliilo, un grupo xililo, un grupo naftilo y un grupo 1,8-dimetilnaftilo. Entre éstos, se prefieren grupos de hidrocarburo aromático que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que pueden venir representados por  $R^{15}$  y  $R^{16}$  incluyen un grupo haluro de fenilo, un grupo haluro de metilfenilo, un grupo trihaluro de metilfenilo, un grupo perhaluro de bencilo, un grupo perhaluro de fenilo, un grupo etilo 2-fenil-2-halogenado, un grupo perhaluro de naftilo y un grupo butilo 4-fenil-2,3-dihalogenado. Entre éstos, se prefieren los grupos de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.

Cuando  $R^{15}$  y  $R^{16}$  en el compuesto representado por medio de la fórmula general (VII) es un grupo que incluye un átomo de halógeno, el átomo de halógeno puede ser un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo. El átomo de halógeno es preferentemente un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de

bromo.

Los ejemplos de grupo hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono con terminación de un átomo de carbono (con la condición de que se excluye un grupo con terminación de un grupo C=P) que puede venir representado por R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> incluyen grupos dialquilfosfinoalquilo tales como un grupo dimetilfosfinometilo, un grupo dibutilfosfinometilo, un grupo dicitclohexilfosfinometilo, un grupo dimetilfosfinoetilo, un grupo dibutilfosfinoetilo y un grupo dicitclohexilfosfinoetilo, grupos diarilfosfinoalquilo tales como un grupo difenilfosfinometilo y un grupo ditolilfosfinometilo, grupos arilo con sustitución de grupo fosfino tales como grupo dimetilfosfinofenilo y un grupo dietilfosfinofenilo. Ente éstos, se prefieren grupos de hidrocarburo que contienen fósforo que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.

10 Nótese que la expresión "con terminación de" usada en la presente memoria en relación a R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> significa que R<sup>15</sup> o R<sup>16</sup> están unidos al átomo de oxígeno adyacente incluido en el compuesto representado por medio de la fórmula general (VII) a través de un átomo o un grupo de terminación de R<sup>15</sup> o R<sup>16</sup>.

15 R<sup>15</sup> es preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo con sustitución de halógeno lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno con sustitución de halógeno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono o un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, más preferentemente un grupo de alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo con sustitución de halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono o un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, y aún más preferentemente, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono o un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

20 R<sup>16</sup> es preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo alquilo con sustitución de halógeno lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno con sustitución de halógeno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo alqueno con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo cicloalqueno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo cicloalquilo con sustitución de halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo cicloalqueno con sustitución de halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono con terminación de -CH<sub>2</sub>- o un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, más preferentemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo alquilo con sustitución de halógeno lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo alquilo con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo alqueno con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo cicloalqueno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo cicloalquilo con sustitución de halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, un grupo cicloalqueno con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>- o un grupo aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-, y aún más preferentemente un grupo de hidrocarburo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>- o un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que tiene terminación de -CH<sub>2</sub>-.

55 Nótese que la expresión "con terminación de" usada en la presente memoria en relación a R<sup>16</sup> significa que R<sup>16</sup> está unido al átomo de oxígeno adyacente incluido en el compuesto representado por medio de la fórmula general (VII) a través de un átomo o un grupo de terminación de R<sup>16</sup>.

60 Los ejemplos de combinación de R<sup>15</sup> o R<sup>16</sup> incluyen combinaciones de grupos mencionados anteriormente como grupos preferidos. Es preferible que R<sup>15</sup> o R<sup>16</sup> sean una combinación de grupos mencionados anteriormente como grupos más preferidos.

Z en el compuesto representado por la fórmula general (VII) es un grupo de enlace divalente que une el grupo de carbonato al grupo de éter (OR<sup>16</sup>) a través de un átomo de carbono o cadena carbonada. Z puede ser un grupo de enlace que une los dos átomos de oxígeno unidos a Z (es decir, unidos a través de Z) a través de una cadena carbonada, por ejemplo. Es preferible que Z sea un grupo de enlace en el que la cadena carbonada incluye dos átomos de carbono.

Z es preferentemente un grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquileo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilideno, un grupo alquilenilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquileo con sustitución de halógeno lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquileo con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilenilo con sustitución de halógeno lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilenilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo que contiene un átomo de nitrógeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo que contiene un átomo de oxígeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono o un grupo de hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono.

Z es más preferentemente un grupo etileno que tiene 2 átomos de carbono, un grupo alquileo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinileno, un grupo alquilenilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquileo con sustitución de halógeno lineal que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alquileo con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilenilo con sustitución de halógeno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilenilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilenilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo que contiene un átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo que contiene un átomo de oxígeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono o un grupo de hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y aún más preferentemente un grupo de enlace bidentado escogido entre un grupo etileno que tiene 2 átomos de carbono y un grupo alquileo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono. Nótese que la expresión "grupo bidentado de enlace" usada en la presente memoria se refiere a un grupo en el que dos átomos de oxígeno unidos a Z se unen a través de una cadena carbonada, y la cadena carbonada incluye dos átomos de carbono.

Los ejemplos de grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo etileno, un grupo trimetileno, un grupo tetrametileno, un grupo pentametileno, un grupo hexametileno, un grupo heptametileno, un grupo octametileno, un grupo nonametileno, un grupo decametileno, un grupo undecametileno, un grupo dodecametileno, un grupo tridecametileno y un grupo tetradecametileno. Entre éstos, se prefieren grupos alquileo lineales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, y se prefiere más un grupo etileno.

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

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

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

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



- 5 Los ejemplos de grupo alquileo con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo 1,2-bisclorometil-etileno, un grupo 2,2-bis(clorometil)propileno, un grupo 1,2-bisclorometil-etileno, un grupo 1,2-bis(triclorometil)etileno, un grupo 2,2-dicloropropileno, un grupo 1,1,2,2-tetracloroetileno, un grupo 1-trifluorometil-etileno y un grupo 1-pentafluorofenil-etileno. Entre éstos, se prefieren grupos alquileo con sustitución de halógeno ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono y se prefieren más un grupo 1-cloroetil-etileno, un grupo 1-trifluorometil-etileno y un grupo 1,2-bis(clorometil)etileno.
- 10 Los ejemplos de grupo alquilenilo con sustitución de halógeno lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo dicloroetenileno, un grupo difluoroetenileno, un grupo 3,3-dicloropropenileno y un grupo 1,2-difluoropropenileno. Entre éstos, se prefieren los grupos alquilenilo con sustitución de halógeno lineales que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y se prefiere más un grupo dicloroetenileno y un grupo difluoroetenileno.
- 15 Los ejemplos de grupo alquileo con sustitución de halógeno ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo 3,4-dicloro-1,2-butileno, un grupo 2,2-dicloro-1,3-butileno y un grupo 1,2-difluoro-1,2-propileno. Entre éstos, se prefieren los grupos alquileo con sustitución de halógeno ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y se prefieren más un grupo clorometil-etileno, un grupo trifluorometil-etileno y un grupo 3,4-dicloro-1,2-butenileno.
- 20 Los ejemplos de grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo ciclopentileno, un grupo ciclohexileno, un grupo ciclopropileno, un grupo 2-metilciclopropileno, un grupo ciclobutileno, un grupo 2,2-dimetilciclobutileno, un grupo 2,3-dimetilciclopentileno, un grupo 1,3,3-trimetilciclohexileno y un grupo ciclooctileno. Entre éstos, se prefieren los grupos cicloalquileo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y se prefieren más un grupo 1,2-cicloalquileo y un grupo 1,2-cicloalquileo sustituido con un grupo de hidrocarburo.
- 25 Los ejemplos de grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo ciclopentenileno, un grupo 2,4-ciclopentadienileno, un grupo ciclohexenileno, un grupo 1,4-ciclohexadienilo, un grupo cicloheptenileno, un grupo metilciclopentenileno, un grupo metilciclohexenileno, un grupo metilcicloheptenileno, un grupo dicitodecileno y un grupo triciclodecileno. Entre éstos, se prefieren grupos cicloalquilenilo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y se prefieren más un grupo 1,2-cicloalquilenilo y un grupo 1,2-cicloalquilenilo sustituido con un grupo de hidrocarburo.
- 30 Los ejemplos de grupo cicloalquileo con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo 3-cloro-1,2-ciclopentileno, un grupo 3,4,5,6-tetracloro-1,2-ciclohexileno, un grupo 3,3-dicloro-1,2-ciclopropileno, un grupo 2-clorometilciclopropileno, un grupo 3,4-dicloro-1,2-ciclobutileno, un grupo 3,3-bis(diclorometil)-1,2-ciclobutileno, un grupo 2,3-bis(diclorometil)ciclopentileno, un grupo 1,3,3-tris(fluorometil)-1,2-ciclohexileno y un grupo 3-triclorometil-1,2-ciclooctileno. Entre éstos, se prefieren los grupos cicloalquileo con sustitución de halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.
- 35 Los ejemplos de grupo cicloalquileo con sustitución de halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo 5-cloro-1,2-ciclo-4-hexenileno y un grupo 3,3,4,4-tetrafluoro-1,2-ciclo-6-octenileno. Entre éstos, se prefieren los grupos cicloalquilenilo con sustitución de halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.
- 40 Los ejemplos de grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo 1,2-fenileno, un grupo 3-metil-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dimetil-1,2-fenileno, un grupo 1,2-naftileno, un grupo 2,3-naftileno, un grupo 5-metil-1,2-naftileno, un grupo 9,10-fenantrileno y un grupo 1,2-antracenileno. Entre éstos, se prefieren los grupos de hidrocarburo aromático que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.
- 45 Los ejemplos de grupo de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo 3-cloro-1,2-fenileno, un grupo 3-clorometil-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dicloro-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dicloro-4,5-dimetil-1,2-fenileno, un grupo 3-cloro-1,2-naftileno, un grupo 3-fluoro-1,2-naftileno, un grupo 3,6-dicloro-1,2-fenileno, un grupo 3,6-difluoro-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dibromo-1,2-fenileno, un grupo 1-cloro-2,3-naftileno, un grupo 5-cloro-1,2-naftileno, un grupo 2,6-dicloro-9,10-fenantrileno, un grupo 5,6-dicloro-1,2-antracenileno y un grupo 5,6-difluoro-1,2-antracenileno. Entre éstos, se prefieren los grupos de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.
- 50 Los ejemplos de grupo de hidrocarburo que contiene un átomo de nitrógeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo 1-dimetilaminoetileno, un grupo 1,2-bisdimetilaminoetileno, un grupo 1-dietilaminoetileno, un grupo 2-dietilamino-1,3-propileno, un grupo 2-etilamino-1,3-propileno, un grupo 4-dimetilamino-1,2-fenileno y un grupo 4,5-bis(dimetilamino)fenileno. Entre éstos, se prefieren grupos de hidrocarburo que contienen un átomo de nitrógeno que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.
- 55 Los ejemplos de grupo de hidrocarburo que contiene un átomo de oxígeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono que puede venir representado por Z incluyen un grupo 1-metoxietileno, un grupo 2,2-dimetoxi-1,3-propanileno, un

grupo 2-etoxi-1,3-propanileno, un grupo 2-t-butoxi-1,3-propanileno, un grupo 2,3-dimetoxi-2,3-butileno y un grupo 4-metoxi-1,2-fenileno. Entre éstos, se prefieren grupos de hidrocarburo que contienen un átomo de oxígeno que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.

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

10 Cuando Z es un grupo cíclico (por ejemplo, un grupo cicloalquileo, un grupo cicloalquenileno, un grupo cicloalquileo con sustitución de halógeno, un grupo cicloalquenileno con sustitución de halógeno, un grupo de hidrocarburo aromático o un grupo de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno), los dos átomos de oxígeno unidos a Z pueden estar unidos a través de dos átomos de carbono adyacentes que forman el grupo cíclico.

15 Los ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula general (VII) incluyen carbonato de 2-metoxietil metilo, carbonato de 2-etoxietil metilo, carbonato de 2-propoxietil metilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etil metilo, carbonato de 2-benciloxietil metilo, carbonato de (2-metoxipropil)metilo, carbonato de 2-etoxipropil metilo, carbonato de 2-metil(2-metoxi)butil metilo, carbonato de 2-metil(2-etoxi)butil metilo, carbonato de 2-metil(2-metoxi)pentil metilo, carbonato de 2-metil(2-etoxi)pentil metilo, carbonato de 1-fenil(2-metoxi)propilo, carbonato de 1-fenil(2-etoxi)propil metilo, carbonato de 1-fenil(2-benciloxi)propil metilo, carbonato de 1-fenil(2-metoxi)etil metilo, carbonato de 1-fenilo(2-etoxi)etil metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-metoxi)etil metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-etoxi)etil metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-benciloxi)etil metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-(2-etoxietiloxi))etil metilo, carbonato de 2-metoxietil etilo, carbonato de 2-etoxietil etilo, carbonato de 1-fenil(2-metoxi)etil etilo, carbonato de 1-fenil(2-etoxi)etil etilo, carbonato de 1-fenil(2-benciloxi)etil etilo, carbonato de 1-fenil(2-(2-etoxietiloxi))etil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-metoxi)etil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-etoxi)etil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-propoxi)etil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-benciloxi)etil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-(2-etoxietiloxi))etil etilo, carbonato de 2-metoxietil fenilo, carbonato de 2-etoxietil fenilo, carbonato de 2-propoxietil fenilo, carbonato de 2-butoxietil fenilo, carbonato de 2-isobutiloxietil fenilo, carbonato de 2-benciloxietil fenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etil fenilo, carbonato de 2-metoxietil-p-metilfenilo, carbonato de 2-etoxietil-p-metilfenilo, carbonato de 2-propoxietil-p-metilfenilo, carbonato de 2-butoxietil-p-metilfenilo, carbonato de 2-isobutiloxietil-p-metilfenilo, carbonato de 2-benciloxietil-p-metilfenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etil-p-metilfenilo, carbonato de 2-metoxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-etoxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-propoxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-butoxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-isobutiloxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-benciloxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etil o-metilfenilo, carbonato de 2-metoxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-etoxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-propoxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-butoxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-isobutiloxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-benciloxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-metoxipropil fenilo, carbonato de 2-etoxipropil fenilo, carbonato de 2-propoxipropil fenilo, carbonato de 2-butoxipropil fenilo, carbonato de 2-isobutiloxipropil fenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)propil fenilo, carbonato de 2-fenil(2-metoxi)etil fenilo, carbonato de 2-fenil(2-etoxi)etil fenilo, carbonato de 2-fenil(2-propoxi)etil fenilo, carbonato de 2-fenil(2-butoxi)etil fenilo, carbonato de 2-fenil(2-isobutiloxi)etil fenilo, carbonato de 2-fenil(2-(2-etoxietiloxi)etil fenilo, carbonato de 1-fenil(2-metoxi)propil fenilo, carbonato de 1-fenil(2-etoxi)propil fenilo, carbonato de 1-fenil(2-propoxi)propil fenilo, carbonato de 1-fenil(2-isobutiloxi)propil fenilo, carbonato de 1-fenil(2-metoxi)etil fenilo, carbonato de 1-fenil(2-etoxi)etil fenilo, carbonato de 1-fenil(2-propoxi)etil fenilo, carbonato de 1-fenil(2-butoxi)etil fenilo, carbonato de 1-fenil(2-isobutiloxi)etil fenilo, carbonato de 1-fenil(2-(2-etoxietiloxi)etil fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-metoxi)etilfenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-etoxi)etil fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-propoxi)etil fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-butoxi)etil fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-isobutiloxi)etil fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil(2-benciloxi)etil fenilo y carbonato de 1-metil-1-fenil(2-(2-etoxietiloxi)etil fenilo. Entre éstos, se prefieren uno o más compuestos escogidos entre carbonato de (2-etoxietil)metilo, carbonato de 2-etoxietil etilo, carbonato de (2-propoxietil)propilo, carbonato de (2-butoxietil)butilo, carbonato de (2-butoxietil)etilo, carbonato de (2-etoxietil)propilo, carbonato de (2-etoxietil)fenilo y carbonato de (2-etoxietil) p-metilfenilo.

Entre éstos, se prefieren de forma particular carbonato de (2-etoxietil)metilo, carbonato de 2-etoxietil etilo y carbonato de (2-etoxietil)fenilo.

55 El primer compuesto donante de electrones internos es de forma particularmente preferida uno o más compuestos escogidos entre diisobutilmalonato de dimetilo, diisobutilmalonato de dietilo, bencilidenmalonato de dimetilo y bencilidenmalonato de dietilo.

En la primera etapa incluida en el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente, y uno o más compuestos de donante de electrones internos excluyendo el diéster de ácido dicarboxílico aromático, se ponen en contacto unos con otros para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado.

60 En la primera etapa, es preferible poner en contacto el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio

tetravalente, y el primer compuesto donante de electrones internos, unos con otros, para llevar a cabo la reacción en presencia de un disolvente orgánico inerte.

5 Es preferible usar un compuesto que sea líquido a temperatura ambiente (20 °C) y tenga un punto de ebullición de 50 a 150 °C como disolvente orgánico inerte. Es más preferible usar un compuesto de hidrocarburo aromático o un compuesto de hidrocarburo saturado que sea líquido a temperatura ambiente y tenga un punto de ebullición de 50 a 150 °C como disolvente orgánico inerte.

10 El disolvente orgánico inerte puede ser uno o más compuestos escogidos entre compuestos de hidrocarburo alifático tales como hexano, heptano, y decano, compuestos de hidrocarburo alifático ramificado tales como metilheptano, compuestos de hidrocarburo alicíclico tales como ciclohexano, metilciclohexano y etilciclohexano, compuestos de hidrocarburo aromático tales como tolueno, xileno y etilbenceno.

Entre éstos, se prefieren los compuestos de hidrocarburo aromático que son líquidos a temperatura ambiente y tienen un punto de ebullición de 50 a 150 °C ya que se pueden mejorar la actividad del componente de catalizador sólido resultante y la estereo-regularidad del polímero resultante.

15 En la primera etapa incluida en el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el compuesto donante de electrones internos se pueden poner en contacto unos con otros por medio de mezcla apropiada del compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el primer compuesto donante de electrones internos en presencia del disolvente orgánico inerte.

20 En la primera etapa, el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el compuesto donante de electrones internos se ponen en contacto unos con otros para llevar a cabo la reacción.

La temperatura de reacción es preferentemente de 0 a 130 °C, más preferentemente de 30 a 130 °C, aún más preferentemente de 40 a 120 °C, y aún más preferentemente de 80 a 120 °C. El tiempo de reacción es preferentemente de 1 minuto o más, más preferentemente de 10 minutos o más, aún más preferentemente de 30 minutos a 6 horas, aún más preferentemente de 30 minutos a 5 horas, y aún más preferentemente de 1 a 4 horas.

25 En la primera etapa, los componentes se pueden someter a un tratamiento de curado a baja temperatura antes de llevar a cabo la reacción.

30 El tratamiento de curado a baja temperatura pone los componentes en contacto unos con otros (reacción preliminar) a una temperatura menor que la temperatura de reacción. La temperatura de curado a baja temperatura es preferentemente de -20 a 70 °C, más preferentemente, de -10 a 60 °C y aún más preferentemente de -10 a 30 °C. El tiempo de curado a baja temperatura es preferentemente de 1 minuto a 6 horas, más preferentemente de 5 minutos a 4 horas, y aún más preferentemente de 30 minutos a 3 horas.

35 Cuando se lleva a cabo la primera etapa que pone en contacto el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el primer compuesto donante de electrones internos, unos con otros, para llevar a cabo la reacción, el compuesto de haluro de titanio tetravalente se usa preferentemente en una cantidad de 0,5 a 100 moles, más preferentemente de 1 a 50 moles, y aún más preferentemente de 1 a 10 moles, basado en 1 mol del compuesto de magnesio.

40 Cuando se lleva a cabo la primera etapa que pone en contacto el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el primer compuesto donante de electrones internos, unos con otros, para llevar a cabo la reacción, el primer compuesto donante de electrones internos se usa preferentemente en una cantidad de 0,01 a 10 moles, más preferentemente de 0,01 a 10 mol, y aún más preferentemente de 0,02 a 0,6 moles, basado en 1 mol del compuesto de magnesio.

Cuando se usa el disolvente inerte en la primera etapa, el disolvente inerte se usa preferentemente en una cantidad de 0,001 a 500 moles, más preferentemente de 0,5 a 100 moles, y aún más preferentemente de 1,0 a 20 moles, basado en 1 mol del compuesto de magnesio.

45 En la primera etapa, es preferible poner en contacto los componentes unos con otros con agitación en un recipiente equipado con un agitador que contiene una atmósfera de gas inerte de la cual se ha retirado el agua.

Tras completar la reacción, es preferible lavar el producto de reacción tras dejar la mezcla de reacción en reposo, retirando de forma apropiada el líquido sobrenadante para lograr un estado húmedo (estado de suspensión), y opcionalmente secar la mezcla de reacción por medio de secado con aire caliente.

50 Tras completar la reacción, se lava el producto de reacción permitiendo el reposo de la mezcla de reacción, y retirando de forma apropiada el líquido sobrenadante.

Normalmente, se lava el producto de reacción usando un agente de lavado.

Los ejemplos de agente de lavado incluyen los mencionados en relación con el disolvente orgánico inerte que se usa

- de forma apropiada en la primera etapa. El agente de lavado es preferentemente uno o más compuestos seleccionados entre compuestos de hidrocarburo alifático lineal que son líquidos a temperatura ambiente y tienen un punto de ebullición de 50 a 150 °C, tales como hexano, heptano y decano, compuestos de hidrocarburo alicíclico que son líquidos a temperatura ambiente y tienen un punto de ebullición de 50 a 150 °C, tales como metilciclohexano y etilciclohexano, compuestos de hidrocarburo aromático que son líquidos a temperatura ambiente y tienen un punto de ebullición de 50 a 150 °C, tales como tolueno, xileno, etilbenceno y o-diclorobenceno.
- 5 Es posible retirar de forma sencilla (disolver) los sub-productos y las impurezas del producto de reacción utilizando el agente de lavado.
- 10 En la primera etapa incluida en el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, el producto de reacción se lava preferentemente a una temperatura de 0 a 120 °C, más preferentemente a una temperatura de 0 a 110 °C, más preferentemente a una temperatura de 30 a 110 °C, aún más preferentemente a una temperatura de 50 a 110 °C, y aún más preferentemente a una temperatura de 50 a 100 °C.
- 15 Cuando se implementa el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, es preferible lavar el producto de reacción mediante adición de la cantidad deseada de agente de lavado al producto de reacción, agitar la mezcla, y retirar la fase líquida usando un método de filtración o un método de decantación.
- 20 Cuando se lava el producto de reacción una pluralidad de veces (dos o más veces) (como se describe a continuación), la reacción posterior (es decir, la reacción llevada a cabo en la etapa posterior), se puede llevar a cabo sin retirar el agente de lavado que se añadió posteriormente al producto de reacción.
- Es preferible usar el agente de lavado en la primera etapa en una cantidad de 1 a 500 ml, más preferentemente de 3 a 200 ml, y aún más preferentemente de 5 a 100 ml, por gramo de producto de reacción.
- El producto de reacción se puede lavar una pluralidad de veces. El producto de reacción se lava preferentemente de 1 a 20 veces, más preferentemente de 2 a 15 veces, y aún más preferentemente de 2 a 10 veces.
- 25 Cuando se lava el producto de reacción una pluralidad de veces, es preferible usar el agente de lavado en una cantidad dentro del intervalo anterior cada vez que se lava el producto de reacción.
- De acuerdo con el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, es posible retirar los componentes de la materia prima que no han reaccionado, los sub-productos de reacción (por ejemplo, haluro de alcoxitanio y complejo de ácido carboxílico-tetracloruro de titanio) y las impurezas que queden en el producto de reacción por medio de lavado del producto de reacción en la primera etapa tras poner en contacto unos con otros para llevar a cabo la reacción.
- 30 En la primera etapa incluida en el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, se puede llevar a cabo de forma apropiada un pos-tratamiento tras lavar el producto de reacción.
- 35 Por ejemplo, se puede poner en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente con el producto de reacción obtenido por medio de la reacción, o el producto de reacción que se ha lavado, o se puede lavar el producto de reacción tras poner en contacto el compuesto de haluro de titanio tetravalente con el producto de reacción. El producto de reacción se puede lavar durante el pos-tratamiento de la misma forma que se ha descrito con anterioridad.
- 40 Cuando se implementa el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, el producto de reacción sometido a pos-tratamiento en la primera etapa se puede someter a la segunda etapa (descrita a continuación). Nótese que es preferible someter el producto de reacción (que se ha lavado) directamente a la segunda etapa sin someter el producto de reacción a pos-tratamiento.
- 45 El producto obtenido en la primera etapa normalmente está en forma de suspensión. El producto en forma de suspensión se puede dejar en reposo, y se puede retirar el sobrenadante para lograr un estado húmedo (estado de suspensión). El producto se puede secar opcionalmente por medio de secado con aire caliente. El producto en forma de suspensión se puede someter directamente a la segunda etapa. Cuando se somete el producto en forma de suspensión directamente a la segunda etapa, se puede omitir el tratamiento de secado, y es necesario añadir un disolvente orgánico inerte en la segunda etapa.
- 50

#### Segunda etapa

En la segunda etapa incluida en el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más segundo compuesto donante de electrones internos se ponen en contacto con el producto obtenido en la

primera etapa para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado.

Los ejemplos de compuesto de haluro de titanio tetravalente usado en la segunda etapa incluida en el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención incluyen los mencionados anteriormente en relación con el compuesto de haluro de titanio tetravalente usado en la primera etapa.

El segundo compuesto donante de electrones internos usado en la segunda etapa incluida en el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención es preferentemente uno o más compuestos escogidos entre compuestos orgánicos que incluyen dos o más sitios donantes de electrones y no incluyen silicio. Los ejemplos del sitio donante de electrones incluyen un grupo hidroxilo (-OH), un grupo carbonilo ( $>C=O$ ), un enlace éter (-OR), un grupo amino (-NH<sub>2</sub>, -NHR o -NHRR'), un grupo ciano (-CN), un grupo isocianato (-N=C=O) y un enlace amida (-C(=O)NH- o -C(=O)NR-). Un grupo carbonilo ( $>C=O$ ) puede ser aquellos incluidos en un grupo aldehído (-C(=O)H), un grupo carboxilo (-C(=O)OH), un grupo ceto (-C(=O)R), un grupo carbonato (-O-C(=O)O-), un enlace de éster (-C(=O)O-) y un enlace de uretano (-NH-C(=O)O-). Entre éstos, se prefieren ésteres tales como éster de poli(ácido carboxílico), y compuestos de éter tales como diéter y carbonato de éter. Estos compuestos donantes de electrones internos puede usarse solos o en combinación.

Los ejemplos del éster de poli(ácido carboxílico) que se pueden usar en la segunda etapa incluyen diésteres de ácido carboxílico, y diésteres de ácido carboxílico sustituidos en los cuales algunos de los átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbono que forma la cadena principal molecular están sustituidos por un sustituyente.

Los ejemplos de diésteres de ácido carboxílico incluyen diésteres de ácido dicarboxílico aromático tales como diéster de ácido ftálico y diéster de ácido isoftálico, diésteres de ácido dicarboxílico alifático tales como diéster de ácido succínico, diéster de ácido maleico, diéster de ácido malónico y diéster de ácido glutárico, diésteres de ácido dicarboxílico alicíclico tales como diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico y diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico.

Los ejemplos de diésteres de ácido carboxílico sustituido incluyen diésteres de ácido carboxílico sustituido por halógeno en los que el átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno tal como un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo, diésteres de ácido carboxílico sustituidos con alquilo en los que el átomo de hidrógeno está sustituido por un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, diésteres de ácido carboxílico sustituidos con haluro de alquilo en los que el átomo de hidrógeno está sustituido por un átomo de halógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de diésteres de ácido carboxílico sustituidos incluyen un diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico sustituido en los que algunos de los átomos de hidrógeno del grupo cicloalquilo están sustituidos por un grupo alquilo, un diéster de ácido malónico sustituido y un diéster de ácido maleico sustituido con alquilo.

Los ejemplos de diéster de ácido dicarboxílico aromático que se pueden usar como segundo compuesto donante de electrones internos incluyen los mencionados anteriormente en relación con el diéster de ácido dicarboxílico aromático representado por medio de la fórmula general (I).

Los ejemplos específicos de diéster de ácido succínico, diéster de ácido maleico, diéster de ácido maleico con sustitución de alquilo, diéster de ácido malónico, diéster de ácido malónico sustituido, diéster de ácido alquilidenmalónico, diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico, diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico sustituido (en el que algunos de los átomos de hidrógeno del grupo cicloalquilo están sustituidos por un grupo alquilo), el diéter, y el carbonato de éter que se pueden usar como segundo compuesto donante de electrones interno incluyen los mencionados anteriormente en relación con el primer compuesto donante de electrones interno. Nótese que el diéter que se puede usar como segundo compuesto donante de electrones interno no incluye un átomo de silicio.

El segundo compuesto donante de electrones interno es de forma particularmente preferida uno o más compuestos escogidos entre ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, diisobutilmalonato de dimetilo, diisobutilmalonato de dietilo, bencilidenmalonato de dimetilo y bencilidenmalonato de dietilo.

En la segunda etapa del método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más compuesto donante de electrones internos se ponen en contacto con el producto de reacción obtenido en la primera etapa para llevar a cabo la reacción.

En la segunda etapa, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el segundo compuesto donante de electrones internos pueden preferentemente ponerse en contacto con el producto de reacción obtenido por medio de la primera etapa mezclando de forma apropiada el compuesto de haluro de titanio tetravalente, el segundo compuesto donante de electrones interno y el producto de reacción obtenido en la primera etapa en presencia de un disolvente orgánico inerte similar a los mencionados anteriormente en relación con la primera etapa.

En la segunda etapa, los componentes se pueden poner en contacto con el producto de reacción obtenido por medio

de la primera etapa para llevar a cabo la reacción en condiciones arbitrarias. Se pueden usar condiciones de reacción-contacto similares a las empleadas en la primera etapa.

5 Cuando se lleva a cabo la segunda etapa que pone en contacto el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el segundo compuesto donante de electrones internos con el producto de reacción obtenido por medio de la primera etapa para llevar a cabo la reacción, el compuesto de haluro de titanio tetravalente se usa preferentemente en una cantidad de 0,1 a 50 moles, más preferentemente de 0,2 a 20 moles, y aún más preferentemente de 0,3 a 10 moles, basado en 1 mol del compuesto de magnesio (que se añade en la primera etapa).

10 Cuando se lleva a cabo la segunda etapa que pone en contacto el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el segundo compuesto donante de electrones internos con el producto de reacción obtenido por medio de la primera etapa para llevar a cabo la reacción, la proporción molar (cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones internos/cantidad molar de compuesto de magnesio) del segundo compuesto donante de electrones internos con respecto al compuesto de magnesio (que se añade en la primera etapa) es preferentemente de 0,001 a 10, más preferentemente de 0,002 a 1, y aún más preferentemente de 0,003 a 6.

15 Cuando se lleva a cabo la segunda etapa que pone en contacto el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el segundo compuesto donante de electrones internos con el producto de reacción obtenido por medio de la primera etapa para llevar a cabo la reacción, la proporción molar (cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones internos/cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos) del segundo compuesto donante de electrones internos con respecto al primer compuesto donante de electrones internos (que se añade en la primera etapa) es preferentemente de 0,01 a 0,9, más preferentemente de 0,01 a 0,6, y aún más preferentemente de 0,02 a 0,4.

20 Cuando la proporción molar (cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones interno/cantidad molar del primer compuesto donante de electrones interno) del segundo compuesto donante de electrones interno con respecto al primer compuesto donante de electrones interno está dentro del intervalo anterior, es posible evitar de forma sencilla una situación en la que se forma una gran cantidad de compuesto complejo del segundo compuesto donante de electrones interno y el compuesto de haluro de titanio tetravalente, y se mejora de forma sencilla la actividad de polimerización y estereo-regularidad cuando se polimeriza una olefina usando el componente de catalizador sólido resultante.

25 Cuando se usa un disolvente orgánico inerte en la segunda etapa, el disolvente orgánico inerte se usa preferentemente en una cantidad de 0,001 a 500 moles, más preferentemente de 0,5 a 100 moles, y aún más preferentemente de 1,0 a 20 moles, basado en 1 mol del compuesto de magnesio (que se añade en la primera etapa).

30 Cuando se implementa el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, es preferible añadir la cantidad necesaria del compuesto de magnesio al sistema de reacción en la primera etapa, y no añadir el compuesto de magnesio al sistema de reacción en la segunda etapa, teniendo en cuenta la eficiencia de la reacción.

35 En la segunda etapa, es preferible poner en contacto los componentes unos con otros con agitación en un recipiente equipado con un agitador que contiene una atmósfera de gas inerte de la cual se ha retirado el agua.

40 Tras completar la reacción, es preferible lavar el producto de reacción tras permitir el reposo de la mezcla de reacción, retirando de forma apropiada el líquido sobrenadante para lograr un estado húmedo (estado de suspensión) y opcionalmente secar la mezcla de reacción por medio de secado con aire caliente.

En la segunda etapa, se lava el producto de reacción tras completar la reacción.

El producto de reacción normalmente se lava usando un agente de lavado. Los ejemplos de agente de lavado incluyen los mencionados en relación con la primera etapa.

45 La temperatura de lavado, el método de lavado y la cantidad de agente de lavado y el número de operaciones de lavado empleadas en la segunda etapa pueden ser los mismos que los descritos anteriormente en relación con la primera etapa.

50 De acuerdo con el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, es posible retirar los componentes de materias primas que no han reaccionado, los sub-productos de reacción (por ejemplo, haluro de alcoxitanio y complejo de tetracloruro de titanio-ácido carboxílico) y las impurezas que queden en el producto de reacción por medio de lavado del producto de reacción en la segunda etapa tras poner en contacto los componentes unos con otros para llevar a cabo la reacción.

En la segunda etapa incluida en el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, se puede llevar a cabo un pos-tratamiento de forma apropiada tras el lavado del producto de reacción.

Por ejemplo, el compuesto de haluro de titanio tetravalente se puede poner en contacto con el producto de reacción que se ha lavado, o el producto de reacción se puede lavar tras poner en contacto el compuesto de haluro de titanio tetravalente con el producto de reacción. El producto de reacción se puede lavar durante el pos-tratamiento de la misma forma que se ha descrito con anterioridad.

- 5 Cuando se implementa el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, el producto de reacción sometido a pos-tratamiento en la segunda etapa se puede someter a la tercera etapa (descrita a continuación). Nótese que es preferible someter el producto de reacción obtenido por medio de la reacción, o el producto de reacción que se ha lavado, directamente a la tercera etapa sin someter el producto de reacción a pos-tratamiento.
- 10 El producto obtenido en la segunda etapa normalmente está en forma de suspensión. El producto en forma de suspensión se puede dejar en reposo de forma apropiada, y el líquido sobrenadante se puede retirar para lograr el estado húmedo (estado de suspensión). El producto se puede secar opcionalmente por medio de secado con aire caliente. El producto en forma de suspensión se puede someter directamente a la tercera etapa. Cuando se somete el producto en forma de suspensión a la tercera etapa, se puede omitir el tratamiento de secado, y es necesario añadir un disolvente orgánico inerte en la tercera etapa.

#### Tercera etapa

En la tercera etapa incluida en el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, se ponen en contacto uno o más tercer compuesto donante de electrones internos con el producto obtenido en la segunda etapa para llevar a cabo la reacción.

- 20 Los ejemplos de tercer compuesto donante de electrones internos usado en relación con el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención incluyen los compuestos mencionados anteriormente en relación con el segundo compuesto donante de electrones internos.

- 25 El tercer compuesto donante de electrones internos puede ser el mismo o diferente del primer compuesto donante de electrones internos, y puede ser el mismo o diferente del segundo compuesto donante de electrones interno.

En la tercera etapa incluida en el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, el tercer compuesto donante de electrones internos se pone en contacto con el producto de reacción obtenido en la segunda etapa para llevar a cabo la reacción.

- 30 En la tercera etapa, el tercer compuesto donante de electrones internos puede ponerse en contacto preferentemente con el producto de reacción obtenido mediante la segunda etapa por medio de mezcla apropiada del tercer compuesto donante de electrones interno y el producto de reacción obtenido en la segunda etapa en presencia de un disolvente orgánico inerte similar a los mencionados anteriormente en relación con la primera etapa.

- 35 En la tercera etapa, el compuesto donante de electrones internos se puede poner en contacto con el producto de reacción obtenido en la segunda etapa en condiciones arbitrarias. Se pueden usar las condiciones de reacción-contacto similares a las empleadas en la primera etapa.

- 40 Cuando se lleva a cabo la tercera etapa que pone en contacto el tercer compuesto donante de electrones internos con el producto de reacción obtenido en la segunda etapa para llevar a cabo la reacción, la proporción molar (cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones interno/cantidad molar de compuesto de magnesio) del tercer compuesto donante de electrones internos con respecto a compuesto de magnesio (que se añade en la primera etapa) es preferentemente de 0,001 a 10, más preferentemente de 0,002 a 1, y aún más preferentemente de 0,003 a 0,6.

- 45 Cuando se lleva a cabo la tercera etapa que pone en contacto el compuesto donante de electrones interno con el producto de reacción obtenido en la segunda etapa para llevar a cabo la reacción, la proporción molar (cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones interno/cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos) del tercer compuesto donante de electrones internos con respecto al primer compuesto donante de electrones internos (que se añade en la primera etapa) es preferentemente de 0,01 a 0,9, más preferentemente de 0,01 a 0,6, y aún más preferentemente de 0,02 a 0,4.

- 50 Cuando la cantidad molar (cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones internos/cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos) del tercer compuesto donante de electrones internos con respecto al primer compuesto donante de electrones internos está dentro del intervalo anterior, es posible evitar de forma sencilla una situación en la que se forma una gran cantidad de compuesto complejo del tercer compuesto donante de electrones internos y el compuesto de haluro de titanio tetravalente, y se mejora de forma sencilla la actividad de polimerización y la estereo-regularidad cuando se produce la polimerización de una olefina usando el componente de catalizador sólidos resultante.

- 55 Es preferible que la cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones internos usada en la tercera etapa

5 sea menor que la cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos usado en la primera etapa, e igual o menor que la cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones internos usado en la segunda etapa (es decir, la cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos > cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones internos  $\geq$  cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones internos).

10 Es preferible que la cantidad molar total del segundo compuesto donante de electrones internos usado en la segunda etapa y el tercer compuesto donante de electrones internos usado en la tercera etapa sean menores que la cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos usado en la primera etapa (es decir, la cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos > (cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones internos + cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones internos)).

15 La proporción molar (cantidad molar total del segundo compuesto donante de electrones internos usado en la segunda etapa y el tercer compuesto donante de electrones internos usado en la tercera etapa/cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos usado en la primera etapa) de la cantidad molar total del segundo compuesto donante de electrones internos en la segunda etapa y el tercer compuesto donante de electrones internos usado en la tercera etapa con respecto a la cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos usado en la primera etapa es preferentemente de 0,02 a 0,95, más preferentemente de 0,02 a 0,9 y aún más preferentemente de 0,02 a 0,8.

20 Cuando el primer compuesto donante de electrones internos usado en la primera etapa es un éster de poli(ácido carboxílico) alifático o un éster de poli(ácido carboxílico) alicíclico, el segundo compuesto donante de electrones internos usado en la segunda etapa es un diéster de ácido carboxílico y el tercer compuesto donante de electrones internos usado en la tercera etapa es un diéster de ácido carboxílico, el número total de átomos de carbono del residuo de éster del primer compuesto donante de electrones internos, el número total de átomos de carbono del residuo de éster del segundo compuesto donante de electrones internos, y el número total de átomos de carbono del residuo de éster del tercer compuesto donante de electrones internos pueden ser iguales o diferentes.

25 Un compuesto donante de electrones internos en el que el número de átomos de carbono del residuo de éster es pequeño normalmente exhibe una elevada adhesión al soporte, y permite que las partículas del componente de catalizador sólido experimenten agregación de forma sencilla. No obstante, tiende a aparecer una disminución de la actividad de polimerización cuando se usa un componente de catalizador sólido que soporta únicamente un compuesto donante de electrones internos en el que el número de átomos de carbono del residuo de éster es pequeño.

30 Por otra parte, un compuesto donante de electrones internos en el que el número de átomos de carbono del residuo de éster es grande exhibe baja adhesión al soporte, pero mejora la actividad de polimerización. Por tanto, es preferible incorporar preferentemente un compuesto donante de electrones internos en el que el número de átomos de carbono del residuo de éster sea grande y que exhiba baja adhesión al soporte en el componente de catalizador sólido, y entonces se ponga en contacto una pequeña cantidad del compuesto donante de electrones internos en el que el número de átomos de carbono del residuo de éster es pequeño y que exhibe elevada adhesión al soporte con el componente de catalizador sólido (opcionalmente mediante adición por etapas) para llevar a cabo la reacción, ya que se puede evitar la agregación de las partículas del catalizador y la disminución de la actividad de polimerización.

35 Cuando se usa un disolvente orgánico inerte en la tercera etapa, el disolvente orgánico se usa preferentemente en una cantidad de 0,001 a 500 moles, más preferentemente de 0,5 a 100 moles y aún más preferentemente de 1,0 a 20 moles, basado en 1 mol del compuesto de magnesio (que se añade en la primera etapa).

40 Cuando se usa un disolvente orgánico inerte en la tercera etapa, es posible evitar la interacción entre el tercer compuesto donante de electrones internos y el compuesto de haluro de titanio tetravalente, y evitar la precipitación del compuesto complejo del tercer compuesto donante de electrones internos y el compuesto de haluro de titanio tetravalente en el componente de catalizador sólido mediante la reducción de la cantidad de compuesto de haluro de titanio tetravalente (compuesto de haluro de titanio tetravalente que no ha reaccionado) en el disolvente orgánico inerte. Por tanto, es preferible controlar la concentración del compuesto de haluro de titanio tetravalente en el disolvente orgánico inerte hasta un valor de 0 a 5 % en masa, más preferentemente de 0 a 3 % en masa, y aún más preferentemente de 0 a 1 % en masa.

45 Específicamente, cuando se implementa el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, resulta deseable no añadir un compuesto de haluro de titanio tetravalente al sistema de reacción en la tercera etapa.

50 Cuando se implementa el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, es preferible añadir la cantidad necesaria del compuesto de magnesio al sistema de reacción en la primera etapa, y no añadir el compuesto de magnesio al sistema de reacción en la tercera etapa, teniendo en cuenta la eficiencia de la reacción.

55 En la tercera etapa, es preferible poner en contacto los componentes unos con otros con agitación en un recipiente equipado con un agitador que contenga una atmósfera de gas inerte de la cual se ha retirado el agua.



Tras completar la reacción, es preferible lavar el producto de reacción tras permitir el reposo de la mezcla de reacción, retirando de forma apropiada el líquido sobrenadante para lograr un estado húmedo (estado de suspensión) y opcionalmente secar la mezcla de reacción por medio de secado con aire caliente.

Es preferible lavar el producto de reacción en la tercera etapa tras completar la reacción.

- 5 El producto de reacción normalmente se lava usando un agente de lavado. Los ejemplos de agente de lavado incluyen los mencionados anteriormente en relación con la primera etapa.

La temperatura de lavado, el método de lavado, la cantidad de agente de lavado y el número de operaciones de lavado empleados en la tercera etapa pueden ser iguales a los descritos anteriormente con relación a la primera etapa.

- 10 De acuerdo con el método de producción de un componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, es posible retirar los componentes de materias primas que no han reaccionado, los sub-productos de reacción (por ejemplo, haluro de alcoxítanio y complejo de tetracloruro de titanio-ácido carboxílico) y las impurezas que quedan en el producto de reacción mediante lavado del producto de reacción en la tercera etapa tras poner en contacto los componentes unos con otros para llevar a cabo la reacción.

- 15 Tras completar la reacción, la suspensión obtenida mediante lavado se puede dejar en reposo de forma apropiada, se puede retirar el líquido sobrenadante para lograr un estado húmedo (estado de suspensión) y se puede secar opcionalmente el producto de reacción por medio de secado con aire caliente.

- 20 El producto obtenido tras lavado se puede usar directamente como componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas. Alternativamente, el producto se puede poner en contacto con el compuesto de haluro de titanio tetravalente, se lava (pos-tratamiento) y se usa como componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas. El producto se puede lavar de la misma manera que se ha descrito con anterioridad.

- 25 El componente de catalizador sólido resultante para polimerización de olefinas se puede conformar para dar lugar a partículas usando un método de secado por pulverización que pulveriza y seca una disolución o una suspensión usando un pulverizador. Se puede obtener de forma sencilla un componente de catalizador sólido esférico para polimerización de olefinas que tiene una distribución fina de tamaño de partícula sin usar un compuesto de magnesio esférico en la primera etapa para la formación del componente de catalizador sólido en la forma de las partículas usando el método de secado por pulverización.

- 30 Es preferible añadir únicamente pequeñas cantidades de un compuesto de aluminio y un compuesto de silicio al sistema de reacción en la segunda etapa y la tercera etapa, o no añadir un compuesto de aluminio y compuesto de silicio al sistema de reacción en la segunda y tercera etapas. De forma particular, es preferible no añadir un compuesto de organoaluminio tal como alquilaluminio y un compuesto de organosilicio tal como un alcoxisilano al sistema de reacción en la segunda y tercera etapas.

- 35 Si la segunda y tercera etapas se llevan a cabo en presencia de un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio o un haluro de alquilaluminio), tiene lugar una reacción en la que el compuesto donante de electrones internos soportado sobre el producto se retira de forma sencilla. Si la segunda y tercera etapas se llevan a cabo en presencia de un compuesto de silicio (por ejemplo, alcoxisilano), la adsorción del compuesto donante de electrones internos y la adsorción del compuesto de silicio entran en competencia, y no es posible obtener los efectos deseados.

- 40 El método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención puede implementarse preferentemente como se describe a continuación.

En la primera etapa, se suspende un compuesto de magnesio esférico en un disolvente orgánico inerte para preparar una suspensión, y se pone en contacto el compuesto de haluro de titanio tetravalente con la suspensión para llevar a cabo la reacción.

- 45 El primer compuesto donante de electrones internos se pone en contacto con la suspensión a una temperatura de -20 a 130 °C antes de poner en contacto el haluro de titanio tetravalente con la suspensión, y se lava el producto de reacción con un disolvente orgánico inerte para obtener un producto de reacción sólido ( $\alpha$ ). Es preferible llevar a cabo una reacción de curado a baja temperatura antes o después de poner en contacto el primer compuesto donante de electrones internos con la suspensión.

- 50 En la segunda etapa, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el segundo compuesto donante de electrones internos se ponen en contacto con el producto de reacción sólido ( $\alpha$ ) obtenido en la primera etapa a una temperatura de 20 a 130 °C (preferentemente de 30 a 120 °C, y más preferentemente de 80 a 110 °C) para llevar a cabo la reacción, y se lava el producto de reacción con un disolvente orgánico inerte para obtener un producto de reacción sólido ( $\beta$ ). La operación anterior (es decir, el contacto con el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el lavado) se puede repetir una pluralidad de veces.

En la tercera etapa, el tercer compuesto donante de electrones internos se pone en contacto con el producto de reacción sólido ( $\beta$ ) obtenido en la segunda etapa a una temperatura de 20 a 130 °C (preferentemente de 30 a 120 °C, y más preferentemente de 80 a 110 °C) en presencia de un disolvente orgánico inerte para llevar a cabo la reacción con el fin de obtener el componente de catalizador sólido deseado para la polimerización de olefinas.

5 La Tabla 1 muestra las combinaciones preferidas del primer compuesto donante de electrones internos, el segundo compuesto donante de electrones internos y el tercer compuesto donante de electrones internos cuando se implementa el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención.

10 Específicamente, se prefieren (1) una combinación de un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo, un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo y un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo, (2) una combinación de un carbonato de éter, un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo, y un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo, (3) una combinación de un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo, un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo y un carbonato de éter, (4) una combinación de diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo, un carbonato de éter y un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo, (5) una combinación de diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo, diéster de ácido dicarboxílico aromático y un diéster de ácido dicarboxílico aromático y (6) una combinación de un diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico, un diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico y un diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico, como combinación del primer compuesto donante de electrones internos, el segundo compuesto donante de electrones internos y el tercer compuesto donante de electrones internos (véase Tabla 1).

20 Tabla 1

	Primer compuesto donante de electrones internos	Segundo compuesto donante de electrones internos	Tercer compuesto donante de electrones internos
(1)	Diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo	Diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo	Diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo
(2)	Carbonato de éter	Diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo	Diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo
(3)	Diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo	Diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo	Carbonato de éter
(4)	Diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo	Carbonato de éter	Diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo
(5)	Diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo	Diéster de ácido carboxílico aromático	Diéster de ácido carboxílico aromático
(6)	Diéster de ácido cicloalquendicarboxílico	Diéster de ácido cicloalquendicarboxílico	Diéster de ácido cicloalquendicarboxílico

25 Cuando se usan cualquiera de las combinaciones anteriores (véase (1) a (6)) como combinación de un primer compuesto donante de electrones internos, segundo compuesto donante de electrones internos y tercer compuesto donante de electrones internos, cuando se implementa el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, es posible producir de forma sencilla un homopolímero o copolímero de olefina que exhibe un MFR elevado y excelente estereo-regularidad.

30 Cuando se implementa el método de producción del componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, la operación de contacto-reacción de la primera etapa se puede llevar a cabo en presencia de un polisiloxano (es decir, el tercer componente).

30 Un polisiloxano es un polímero que incluye un enlace de siloxano (-Si-O-) en la cadena principal, y también se denomina como "aceite de silicona". El polisiloxano puede ser tipo cadena, parcialmente hidrogenado, cíclico o modificado, siendo líquido o viscoso a temperatura ambiente, y presentando una viscosidad a 25 °C de 0,02 a 100 cm<sup>2</sup>/s (de 2 a 10.000 cSt) y preferentemente de 0,03 a 5 cm<sup>2</sup>/s (de 3 a 500 cSt).

35 Los ejemplos de polisiloxano de tipo cadena incluyen disiloxanos tales como hexametilsiloxano, hexaetildisiloxano, hexapropildisiloxano, hexafenildisiloxano, 1,3-diviniltetrametildisiloxano, 1,3-diclorotetrametildisiloxano, 1,3-dibromotetrametildisiloxano, clorometilpentametildisiloxano, 1,3-bis(clorometil)tetrametildisiloxano, dimetilpolisiloxano y metilfenilpolisiloxano. Los ejemplos de polisiloxano parcialmente hidrogenado incluyen metil hidrógeno polisiloxano que tiene un grado de hidrogenación de 10 a 80 %. Los ejemplos de polisiloxano cíclico incluyen hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, 2,4,6-trimetilciclotrisiloxano y 40 2,4,6,8-tetrametilciclotetrasiloxano. Los ejemplos de polisiloxano modificado incluyen un dimetilsiloxano con sustitución de grupo de ácido graso superior, dimetilsiloxano con sustitución de grupo epoxi y dimetilsiloxano con

sustitución de grupo de polioxilquileno. Entre estos, se prefieren decametilciclopentasiloxano y dimetilpolisiloxano, y se prefiere de forma particular decametilciclopentasiloxano.

5 El contenido de átomos de magnesio en el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de acuerdo con una realización de la invención es preferentemente de 10 a 70 % en masa, más preferentemente de 10 a 50 % en masa, más preferentemente de 15 a 40 % en masa, y de forma particularmente preferida de 15 a 25 % en masa.

10 El contenido de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de acuerdo con una realización de la invención es preferentemente de 0,5 a 8,0 % en masa, más preferentemente de 0,5 a 5,0 % en masa, y de forma particularmente preferida de 0,5 a 3,0 % en masa.

El contenido de átomos de halógeno en el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de acuerdo con una realización de la invención es preferentemente de 20 a 88 % en masa, más preferentemente de 30 a 85 % en masa, más preferentemente de 40 a 80 % en masa y aún más preferentemente de 45 a 75 % en masa.

15 El contenido del primer compuesto donante de electrones internos en el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de acuerdo con una realización de la invención es preferentemente de 0,1 a 30 % en masa, más preferentemente de 0,3 a 25 % en masa, y de forma particularmente preferida de 0,5 a 20 % en masa.

20 El contenido del segundo compuesto donante de electrones internos en el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de acuerdo con una realización de la invención es preferentemente de 0,1 a 30 % en masa, más preferentemente de 0,3 a 20 % en masa, y de forma particularmente preferida de 0,5 a 10 % en masa.

25 El contenido del tercer compuesto donante de electrones internos en el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de acuerdo con una realización de la invención es preferentemente de 0,1 a 30 % en masa, más preferentemente de 0,3 a 20 % en masa, y de forma particularmente preferida de 0,5 a 10 % en masa.

30 El contenido total del primer compuesto donante de electrones internos, el segundo compuesto donante de electrones internos y el tercer compuesto donante de electrones internos en el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de acuerdo con una realización de la invención es preferentemente de 1,5 a 30 % en masa, más preferentemente de 3 a 25 % en masa y de forma particularmente preferida de 6,0 a 25 % en masa.

35 El componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de acuerdo con una realización de la invención exhibe su rendimiento de forma bien equilibrada cuando el contenido de átomos de magnesio es de 15 a 25 % en masa, el contenido de átomos de titanio es de 0,5 a 3,0 % en masa, el contenido de átomos de halógeno es de 45 a 75 % en masa, el contenido de primer compuesto donante de electrones internos es de 2 a 20 % en masa, el contenido de segundo compuesto donante de electrones internos es de 3 a 10 % en masa, el contenido de tercer compuesto donante de electrones internos es de 0,3 a 10 % en masa, y el contenido total del primer compuesto donante de electrones internos, segundo compuesto donante de electrones internos y tercer compuesto donante de electrones internos es de 6,0 a 25 % en masa, por ejemplo.

40 Nótese que el contenido de átomos de magnesio en el componente de catalizador sólido se refiere a un valor obtenido por medio de disolución del componente de catalizador sólido en una disolución de ácido clorhídrico, y medición del contenido de átomos de magnesio usando un método de valoración con EDTA que utiliza una disolución de EDTA.

45 El contenido de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido se refiere a un valor medido de acuerdo con el método (valoración de oxidación-reducción) especificado en JIS M 8311-1997 ("Method for determination of titanium in titanium ores").

50 El contenido de átomos de halógeno en el componente de catalizador sólido se refiere a un valor obtenido por medio de tratamiento del componente de catalizador sólido usando una mezcla de ácido sulfúrico y agua purificada para obtener una disolución acuosa, aislar de forma preparativa una cantidad concreta de una disolución acuosa, y someter a valoración los átomos de halógeno con una disolución patrón de nitrato de plata (método de valoración de nitrato de plata).

55 El contenido de primer compuesto donante de electrones internos, el contenido de segundo compuesto donante de electrones internos, el contenido de tercer compuesto donante de electrones internos y el contenido total del primer compuesto donante de electrones internos, el segundo compuesto donante de electrones internos y el tercer compuesto donante de electrones internos en el componente de catalizador sólido se refieren a valores medidos como se describe a continuación.

Las realizaciones de la invención proporcionan de este modo un método que puede producir de forma sencilla un nuevo componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas que logra una excelente actividad de polimerización de olefinas y actividad con respecto a hidrógeno durante la polimerización cuando se produce la homopolimerización o copolimerización de una olefina, y puede producir un polímero de olefina que exhibe un MFR elevado, elevada estereo-regularidad, excelente rigidez al tiempo que logra elevada sostenibilidad y actividad de polimerización.

Método de producción de catalizador de polimerización de olefinas

Un catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención se describe a continuación.

Se produce el catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención poniendo en contacto el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de acuerdo con una realización de la invención, un compuesto de organoaluminio representado por medio de la fórmula siguiente (I) y un compuesto donante de electrones externos, unos con otros.



en la que  $R^1$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p es un número real que cumple  $0 \leq p \leq 3$ .

Los detalles del componente de catalizador sólido de polimerización de acuerdo con una realización de la invención se han descrito con anterioridad.

$R^1$  en el compuesto de organoaluminio representado por medio de la fórmula general (I) es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos específicos del grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono representados por  $R^1$  incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo y un grupo isobutilo.

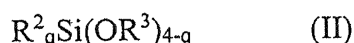
Q en el que un compuesto de organoaluminio representado por medio de la fórmula general (I) es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno. Los ejemplos específicos del átomo de halógeno representado por Q incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

Los ejemplos específicos del compuesto de organoaluminio representado por la fórmula general (I) incluyen uno o más compuestos escogidos entre trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, triisobutilaluminio, bromuro de dietilaluminio e hidruro de dietilaluminio. Entre éstos, se prefieren trietilaluminio y triisobutilaluminio.

Los ejemplos de compuesto donante de electrones externos usado para producir el catalizador de polimerización de olefina de acuerdo con una realización incluyen compuestos que incluyen un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno. Los ejemplos de compuesto orgánico que incluyen un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno incluyen alcoholes, fenoles, éteres, ésteres, cetonas, haluros de ácido, aldehídos, aminas, amidas, nitrilos, isocianatos y compuestos de organosilicio. El compuesto donante de electrones externo puede ser un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, un compuesto de aminosilano que incluye un enlace Si-N-C.

Entre éstos, se prefieren ésteres tales como benzoato de etilo, p-metoxibenzoato de etilo, p-etoxibenzoato de etilo, p-toluato de metilo, p-toluato de etilo, anisato de metilo y anisato de etil, 1,3-diéteres, compuestos de organosilicio que incluyen un enlace Si-O-C y compuestos de aminosilano que incluyen un enlace Si-N-C, y se prefieren de forma particular los compuestos de organosilicio que incluyen un enlace Si-O-C, y compuestos de aminosilano que incluyen un enlace Si-N-C.

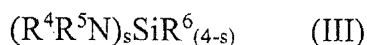
Los ejemplos de compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C y que se puede usar como compuesto donante de electrones externos incluyen un compuesto de organosilicio representado por medio de la siguiente fórmula general (II).



en la que  $R^2$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, con la condición de que una pluralidad de  $R^2$  sean bien idénticos o bien diferentes cuando está presente una pluralidad de  $R^2$ ,  $R^3$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, con la condición de que una pluralidad de  $R^3$  sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de  $R^3$ , y q es un número entero de 0 a 3.

Los ejemplos de compuestos de aminosilano que incluye un enlace Si-N-C y que se puede usar como compuesto

donante de electrones externos incluyen un compuesto de organosilicio representado por la siguiente fórmula general (III).



5 en la que  $R^4$  y  $R^5$  son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo, con la condición de que  $R^4$  y  $R^5$  sean iguales o diferentes, y opcionalmente unidos uno a otro para formar un anillo,  $R^6$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo aliloxi, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o un grupo ariloxi, con la condición de que una pluralidad de  $R^6$  sean iguales o diferentes cuando está presente una pluralidad de  $R^6$ , y  $s$  es un número entero de 1 a 3.

15 Los ejemplos de compuesto de organosilicio representado por medio de la fórmula general (II) o (III) incluyen fenilalcoxisilanos, alquilalcoxisilano, fenilalquilalcoxisilanos, cicloalquilalcoxisilanos, alquil(cicloalquil)alcoxisilanos, (alquilamino)alcoxisilanos, alquil(alquilamino)alcoxisilanos, cicloalquil(alquilamino)alcoxisilanos, tetraalcoxisilanos, tetraquis(alquilamino)silanos, alquiltris(alquilamino)silanos, dialquilbis(alquilamino)silanos y trialquil(alquilamino)silanos. Los ejemplos específicos del compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (II) o (III) incluyen n-propiltrietoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, t-butiltrietoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, bis(2-etilhexil)dimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, ciclohexilciclopentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, bis(etilamino)metiltilsilano, bis(etilamino)-t-butilmetilsilano, bis(etilamino)dicitropentilsilano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(metilamino)(metilciclopentilamino)metilsilano, dietilaminotrietoxisilano, bis(ciclohexilamino)dimetoxisilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, bis(perhidroquinolino)dimetoxisilano y etil(isoquinolino)dimetoxisilano. Por ejemplo, se pueden usar uno o más compuestos escogidos entre n-propiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, t-butilmetilbis(etilamino)silano, bis(etilamino)dicitropentilsilano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano y dietilaminotrietoxisilano.

El componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido por medio del método de producción de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio, y el compuesto donante de electrones externo se pueden usar para producir el catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención en una proporción arbitraria con tal de que se puedan lograr los efectos ventajosos de la invención. El compuesto de organoaluminio se usa preferentemente en una cantidad de 1 a 2.000 moles, y más preferentemente de 50 a 1.000 moles, por mol de los átomos de titanio incluidos en el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción de acuerdo con una realización de la invención. El compuesto donante de electrones externos se usa preferentemente en una cantidad de 0,002 a 10 moles, más preferentemente de 0,01 a 2 moles, y aún más preferentemente de 0,01 a 0,5 moles, por mol del compuesto de organoaluminio.

El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención se puede producir poniendo en contacto ( $\alpha$ ) el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, ( $\beta$ ) el compuesto de organoaluminio y ( $\gamma$ ) el compuesto donante de electrones externos, unos con otros, usando un método conocido.

Los componentes se pueden poner en contacto unos con otros siguiendo un orden arbitrario. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto unos con otros en cualquier orden mostrado a continuación.

(i) Componente de catalizador sólido ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  compuesto donante de electrones externo

( $\gamma$ )  $\rightarrow$  compuesto de organoaluminio ( $\beta$ )

50 (ii) compuesto de organoaluminio ( $\beta$ )  $\rightarrow$  compuesto donante de electrones externo ( $\gamma$ )  $\rightarrow$  componente de catalizador sólido ( $\alpha$ ).

(iii) compuesto donante de electrones externo ( $\gamma$ )  $\rightarrow$  componente de catalizador sólido

( $\alpha$ )  $\rightarrow$  compuesto de organoaluminio ( $\beta$ )

(iv) compuesto donante de electrones externo ( $\gamma$ )  $\rightarrow$  compuesto de organoaluminio ( $\beta$ )  $\rightarrow$  componente de catalizador sólido ( $\alpha$ ).

Es preferible poner en contacto los componentes unos con otros de acuerdo con el ejemplo (ii) de orden de contacto.

Nótese que el símbolo "→" en los ejemplos (i) a (iv) de orden de contacto indica el orden de contacto. Por ejemplo el "componente de catalizador sólido ( $\alpha$ ) → compuesto de organoaluminio ( $\beta$ ) → compuesto donante de electrones externos ( $\gamma$ )" significa que el compuesto de organoaluminio ( $\beta$ ) se pone en contacto con (se añade a) el componente de catalizador sólido ( $\alpha$ ), y el donante de electrones externo ( $\gamma$ ) se pone en contacto con la mezcla.

El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención se puede producir poniendo en contacto el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio, y el compuesto donante de electrones externos, unos con otros, en ausencia de una olefina, o se pueden producir poniendo en contacto el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio y el compuesto donante de electrones externos, unos con otros, en presencia de una olefina (es decir, en el sistema de polimerización).

Las realizaciones de la invención, de este modo, proporcionan un nuevo catalizador de polimerización de olefinas que logra una actividad excelente de polimerización de olefinas y actividad con respecto a hidrógeno durante la polimerización cuando se produce la homopolimerización o copolimerización de una olefina, y puede producir un polímero de olefina que exhibe un MFR elevado, elevada estereo-regularidad, y excelente rigidez al tiempo que se logra elevada sostenibilidad de la actividad de polimerización.

A continuación, se describe un método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención.

El método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención incluye polimerizar una olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención.

La olefina se puede someter a homopolimerización o copolimerización con otra olefina. La olefina se somete preferentemente a copolimerización con otra olefina.

La olefina que se polimeriza usando el método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención puede ser una o más olefinas escogidas entre etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinilciclohexano. Entre estos, se prefiere etileno, propileno y 1-buteno y se prefiere más propileno.

El propileno se puede copolimerizar con otra olefina. Es preferible someter el propileno y la otra  $\alpha$ -olefina a copolimerización de bloques. Un copolímero de bloques obtenido por medio de copolimerización de bloques es un polímero que incluye dos o más segmentos en los cuales la composición de monómero varía de forma secuencial. Un copolímero de bloques obtenido por medio de copolimerización de bloques tiene una estructura en la cual dos o más cadenas poliméricas (segmentos) que difieren en la estructura principal polimérica (por ejemplo, tipo de monómero, tipo de comonómero, composición de comonómero, contenido de comonómero, configuración de comonómero y estereo-regularidad) están unidas en una cadena molecular.

La olefina que se copolimeriza con propileno es preferentemente una  $\alpha$ -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono (excluyendo propileno que tiene 3 átomos de carbono). Los ejemplos específicos de olefina incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinilciclohexano. Estas olefinas se pueden usar bien solas o en combinación. En particular, preferentemente se usan etileno y 1-buteno.

La olefina se puede polimerizar usando el método para producir un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención en presencia o ausencia de un disolvente orgánico.

La olefina se puede polimerizar en estado gaseoso o en estado líquido.

La olefina se polimeriza en un reactor (por ejemplo, un autoclave) en presencia del catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención con calentamiento y presurización, por ejemplo.

Cuando se implementa el método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención, la temperatura de polimerización es normalmente de 200 °C o menos. La temperatura de polimerización es preferentemente de 100 °C o menos, más preferentemente de 60 a 100 °C, y aún más preferentemente de 70 a 90 °C, desde el punto de vista de mejorar la actividad y la estereo-regularidad. Cuando se implementa el método para producir un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención, la presión de polimerización es preferentemente de 10 MPa o menos, y más preferentemente de 5 MPa o menos.

Se puede usar un método de polimerización continua o un método de polimerización por lotes. La olefina se puede polimerizar en una etapa individual, o se puede polimerizar en dos o más etapas.

Cuando se implementa el método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención, la copolimerización de bloques de propileno y otra olefina se puede llevar a cabo de forma normal por

- 5 medio de polimerización de propileno, o copolimerización de propileno y una pequeña cantidad de  $\alpha$ -olefina (por ejemplo, etileno) en la primera etapa, y copolimerización de propileno y una  $\alpha$ -olefina (por ejemplo, etileno) en la segunda etapa en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención. Nótese que la reacción de polimerización de primera etapa se puede llevar a cabo de forma repetida una pluralidad de veces, y la reacción de polimerización de segunda etapa se puede llevar a cabo de forma repetida una pluralidad de veces (es decir, reacción de multietapa).
- 10 Más específicamente, la copolimerización de bloques de propileno y otra olefina puede llevarse a cabo realizando una copolimerización de primera etapa al tiempo que se ajusta la temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización de forma que la parte de polipropileno resultante sume de 20 a 90 % en peso del copolímero final, introduciendo propileno y etileno u otra  $\alpha$ -olefina en la segunda etapa, y polimerizando los componentes de manera que la parte de caucho (por ejemplo, caucho de etileno-propileno (EPR)) sume de 10 a 80 % en peso del copolímero final.
- 15 La temperatura de polimerización en la primera etapa y la segunda etapa es preferentemente 200 °C o menos, y más preferentemente 100 °C o menos. La presión de polimerización en la primera etapa y la segunda etapa es preferentemente de 10 MPa o menos, y más preferentemente de 5 MPa o menos.
- La reacción de copolimerización se puede llevar a cabo usando un método de polimerización continua o un método de polimerización por lotes. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en una etapa, o se puede llevar a cabo en dos o más etapas.
- 20 El tiempo de polimerización (es decir, el tiempo de residencia en el reactor) en cada etapa de polimerización, o el tiempo de polimerización cuando se usa un método de polimerización en continuo, es preferentemente de 1 minuto a 5 horas.
- 25 Los ejemplos del método de polimerización incluyen un método de polimerización en suspensión que utilizan un disolvente de hidrocarburo inerte tal como ciclohexano o heptano, un método de polimerización en masa que utiliza un disolvente tal como propileno licuado y un método de polimerización en fase gas en el que no se usa sustancialmente ningún disolvente. Entre éstos, se prefieren un método de polimerización en masa y un método de polimerización en fase gas. Es preferible usar un método de polimerización en fase gas en la segunda etapa con el fin de evitar la elución procedente de las partículas de polipropileno (PP) incluidas en EPR.
- 30 Cuando se implementa el método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención, se puede llevar a cabo la polimerización preliminar poniendo en contacto parte o la totalidad de los componentes del catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención con la olefina antes de la polimerización de la olefina (en lo sucesivo denominado de forma apropiada "polimerización principal").
- 35 Los componentes del catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención se pueden poner en contacto con la olefina en un orden arbitrario cuando se lleva a cabo la polimerización preliminar. Es preferible añadir el compuesto de organoaluminio a un sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de olefina, añadir el componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención al sistema de polimerización preliminar, y poner una o más olefinas (por ejemplo, propileno) en contacto con la mezcla. También es preferible añadir el compuesto de organoaluminio a un sistema de polimerización preliminar que contenga una atmósfera de gas inerte o un atmósfera de gas de olefina, añadir el compuesto donante de electrones externos al sistema de polimerización preliminar, añadir el componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención al sistema de polimerización preliminar, y poner una o más olefinas (por ejemplo, propileno) en contacto con la mezcla.
- 40
- 45 La olefina sometida a la polimerización principal, o un monómero tal como estireno, se puede usar para la polimerización preliminar. Las condiciones de polimerización preliminar pueden ser las mismas que las condiciones de polimerización anterior.
- 50 Es posible mejorar la actividad catalítica, y mejorar de forma sencilla la estereo-regularidad y las propiedades de las partículas del polímero resultante llevando a cabo la polimerización preliminar.
- Las realizaciones de la invención proporcionan de este modo un nuevo método que puede producir un polímero de olefina que exhibe un elevado MFR, elevada estereo-regularidad, y excelente rigidez al tiempo que logra elevada sostenibilidad de actividad de polimerización.
- La invención se describe de forma adicional a continuación por medio de los ejemplos.
- 55 En los ejemplos y ejemplos comparativos, se midieron la esfericidad de las partículas de dialcoximagnesio, y el contenido de los átomos de magnesio, átomos de titanio, átomos de halógeno y compuesto donante de electrones internos en el componente de catalizador sólido como se describe a continuación.

Esfericidad de las partículas de dialcoximagnesio

5 Se determinó la esfericidad de las partículas de dialcoximagnesio por medio de fotografía de las partículas de dialcoximagnesio usando un microscopio electrónico de barrido ("JSM-7500F" fabricado por JEOL Ltd.) a un aumento al cual se muestran de 500 a 1.000 partículas de dialcoximagnesio sobre la pantalla, se toma una muestra de forma aleatoria de 500 o más partículas de dialcoximagnesio a partir de las partículas de dialcoximagnesio fotografiadas, se determinan el área S y la longitud circunferencial L de cada partícula de dialcoximagnesio usando un soporte lógico de análisis de imágenes ("MacVie Ver. 4.0" fabricado por MOUNTECH Co., Ltd.), calculando la esfericidad de cada partícula de dialcoximagnesio usando la siguiente expresión y calculando su valor de media aritmética.

10 Esfericidad de cada partícula de dialcoximagnesio =  $L^2 \div (4\pi \times S)$

Contenido de átomos de magnesio en el componente de catalizador sólido

15 Se pesó el componente de catalizador sólido del cual se había retirado el componente de disolvente por completo mediante calentamiento (secado) a presión reducida, y se disolvió en una disolución de ácido clorhídrico. Tras la adición de naranja de metilo (indicador) y disolución de cloruro de amonio saturada, se neutralizó la mezcla con amoniaco acuoso, se calentó, se enfrió y se filtró para retirar un precipitado (hidróxido de titanio). Se aisló una cantidad concreta del filtrado de forma preparativa, y se calentó. Tras la adición de un tampón y un indicador mixto de EBT, se sometieron a valoración los átomos de magnesio usando una disolución de EDTA para determinar el contenido de átomos de magnesio en el componente de catalizador sólido (método de valoración de EDTA).

Contenido de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido

20 Se determinó el contenido de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido de acuerdo con el método (valoración oxidación-reducción) especificado en JIS M 8311-1997 ("Method for determination of titanium in titanium ores").

Contenido de átomos de halógeno en el componente de catalizador sólido

25 Se pesó el componente de catalizador sólido del cual se había retirado por completo el componente de disolvente mediante calentamiento (secado) a presión reducida y se trató con una mezcla de ácido sulfúrico y agua purificada para obtener una disolución acuosa. Se aisló una cantidad concreta de disolución acuosa de forma preparativa, y se sometieron a valoración los átomos de halógeno con una disolución patrón de nitrato de plata usando un dispositivo automático de valoración ("COM-1500 fabricado por Hiranuma Sangyo Co., Ltd.) para determinar el contenido de átomos de halógeno en el componente de catalizador sólido (método de valoración de nitrato de plata).

30 Contenido de compuesto donante de electrones internos en el componente de catalizador sólido

35 Se determinó el contenido del compuesto donante de electrones internos (primer compuesto donante de electrones internos, segundo compuesto donante de electrones internos y tercer compuesto donante de electrones internos) en el componente de catalizador sólido usando un cromatógrafo de gases ("GC-14B" fabricado por Shimadzu Corporation) en las siguientes condiciones. Se calculó el número de moles de cada componente (cada compuesto donante de electrones internos) a partir de los resultados de medición de cromatografía usando una curva de calibración que se dibujó por adelantado usando los resultados de medición a concentración conocida.

Condiciones de medición

Columna: columna rellena (2,6 (diámetro) x 2,1 m, Silicone SE-30 10 %, Chromosorb WAW DMCS 80/100, fabricada por GL Sciences Ltd.).

40 Detector: detector de ionización de llama (FID)

Gas portador: helio, caudal: 40 ml/min.

Temperatura de medición: cámara de vaporización: 280 °C, columna: 225 °C, detector: 280 °C, o cámara de vaporización: 265 °C, columna: 180 °C, detector: 265 °C.

Ejemplo 1

45 Producción del componente de catalizador sólido

(1) Primera etapa

Se introdujeron 40 ml (364 mmoles) de tetracloruro de titanio y 60 ml (565 mmoles) de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador magnético en el que se había sustituido de forma suficiente la atmósfera por gas de nitrógeno, para preparar una disolución.

50 Se añadió a la disolución una suspensión preparada usando 20 g (175 mmoles) de dietoximagnesio esférico



- (esfericidad: 1,10), 80 ml (753 mmoles) de tolueno y 4,4 ml (15,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo. Se agitó la mezcla a -5 °C durante 1 hora y se calentó a 110 °C. Se añadieron 4 ml (15,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo, paso a paso, a la mezcla al tiempo que se calentó la mezcla. Tras hacer reaccionar la mezcla a 110 °C durante 2 horas con agitación, se permitió el reposo de la mezcla de reacción y se retiró el líquido sobrenadante para obtener una suspensión de producto de reacción.
- Tras la adición de 187 ml de tolueno (100 °C) a la suspensión de producto de reacción, se agitó la mezcla y se permitió el reposo, y se retiró el líquido sobrenadante. Esta operación se repitió cuatro veces para lavar el producto de reacción con el fin de obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (1).
- (2) Segunda etapa
- Se añadieron 170 ml (1.600 mmoles) de tolueno y 30 ml (273 mmoles) de tetracloruro de titanio a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (1). Se calentó de nuevo la mezcla hasta 110 °C y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. Tras completar la reacción, se retiró el líquido sobrenadante (tolueno). Tras la adición de 180 ml de tolueno y 20 ml (182 mmoles) de tetracloruro de titanio, se calentó la mezcla. Tras la adición de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo, se hizo reaccionar la mezcla a 110 °C durante 2 horas con agitación. Se dejó en reposo la mezcla resultante, y se retiró el líquido sobrenadante para obtener una suspensión de producto de reacción.
- Tras completar la reacción, se añadieron 187 ml de tolueno (100 °C) a la suspensión de producto de reacción, se agitó la mezcla y se permitió el reposo, y se retiró el líquido sobrenadante. Esta operación se repitió dos veces. Tras la adición de 150 ml de n-heptano (60 °C), se agitó la mezcla y se permitió el reposo, y se retiró el líquido sobrenadante. Esta operación se repitió cinco veces para lavar el producto de reacción con el fin de obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (II).
- (3) Tercera etapa
- Se añadieron 150 ml (1.024 mmol) de heptano a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (II) para ajustar la concentración de tetracloruro de titanio en la mezcla de reacción hasta 0,2 % en masa y se calentó la mezcla. Tras la adición de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo, se hizo reaccionar la mezcla a 80 °C durante 1 hora con agitación. Se permitió el reposo de la mezcla de reacción resultante y se retiró el líquido sobrenadante para obtener una suspensión de producto de reacción.
- Tras la adición de 150 ml de n-heptano (60 °C) a la suspensión del producto de reacción, se agitó la mezcla y se dejó en reposo, y se retiró el líquido sobrenadante. Se repitió esta operación dos veces para lavar el producto de reacción con el fin de obtener 20 g de un componente de catalizador sólido (A1) de polimerización de olefinas.
- El componente de catalizador sólido (A1) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 18,8 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,5 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 61,0 % en masa, un contenido total de diéster de ácido carboxílico de 17,6 % en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 6,1 % en masa.
- Preparación de un catalizador de polimerización y polimerización de propileno
- Se introdujeron 1,32 mmoles de trietilaluminio, 0,13 mmoles de dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) y el componente de catalizador sólido (A1) (0,0013 mmoles en base de átomos de titanio) para preparar un catalizador de polimerización de olefinas en un autoclave (volumen interno: 2,0 l) equipado con un agitador en el que se había sustituido por completo la atmósfera interna por gas de nitrógeno.
- Se introdujeron 4,0 l de gas de hidrógeno y 1,4 l de propileno licuado en el autoclave. Se sometió el propileno licuado a polimerización preliminar a 20 °C durante 5 minutos a presión de 1,1 MPa, se calentó y se polimerizó a 70 °C durante 1 hora a una presión de 3,5 MPa para obtener un polímero de propileno (polipropileno).
- Se midieron la actividad de polimerización por gramo de componente de catalizador sólido, el contenido de p-xileno soluble (XS) en el polímero resultante, el caudal en masa fundida (MFR) del polímero, la fracción de pentada isotáctica (RMN-mmmm) del polímero y el módulo flexural (FM) del polímero como se describe a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 2.
- Actividad de polimerización
- Se calculó la actividad de polimerización por gramo del componente de catalizador sólido usando la siguiente expresión.
- Actividad de polimerización (g-pp/g-catalizador) = masa (g) de polímero / masa (g) de componente de catalizador sólido incluido en el catalizador de polimerización de olefinas.

## Contenido de xileno-soluble (XS) en el polímero

5 Se introdujeron 4,0 g del polímero (polipropileno) y 200 ml de p-xileno en un matraz equipado con un agitador magnético. Se aumentó la temperatura externa para que fuese igual o mayor que el punto de ebullición (150 °C) de xileno, y se disolvió el polímero durante 2 horas al tiempo que se mantenía p-xileno presente en el matraz a una temperatura (137 de 138 °C) en la condición de punto de ebullición. Se enfrió la disolución hasta 23 °C durante 1 hora, y se separaron un componente insoluble y un componente soluble por medio de filtración. Se recogió una disolución del componente soluble y se evaporó p-xileno por medio de calentamiento (secado) a presión reducida. Se determinó el peso del residuo, y se calculó la proporción relativa (% en masa) con respecto al polímero (propileno) para determinar el contenido de xileno-soluble (XS).

## 10 Caudal en masa fundida (MFR) del polímero

Se midió el caudal en masa fundida (MFR) (índice de flujo en masa fundida) (g/10 minutos) del polímero de acuerdo con ASTM D1238 (JIS K 7210).

## Fracción de pentada isotáctica (RMN-mmmm) del polímero

15 La expresión "fracción de pentada isotáctica (RMN-mmmm)" se refiere a la fracción (%) de una unidad monomérica de propileno situada en el centro de una cadena isotáctica (es decir, una cadena en la cual cinco unidades monoméricas de propileno se encuentran meso-unidas de forma secuencial) de una unidad de pentada en una cadena molecular de polipropileno que se mide por medio del método descrito en A. Zambelli et al., *Macromolecules*, 6, 925 (1973). Se calcula la fracción de pentada isotáctica (RMN-mmmm) usando RMN-<sup>13</sup>C. Se calculó la fracción de área del pico mmmm con respecto a los picos totales de absorción en la región de metilo-carbono del espectro de RMN-<sup>13</sup>C y se tomó como la fracción de pentada isotáctica.

20 Se determinó la fracción de pentada isotáctica (RMN-mmmm) del polímero llevando a cabo la medición de RMN-<sup>13</sup>C usando un dispositivo de RMN ("JNM-ECA400" fabricado por JEOL Ltd.) en las siguientes condiciones.

Condiciones de medición de RMN-<sup>13</sup>C

Modo de medición: método de desacoplamiento de protones

25 Anchura de pulso: 7,25 μs

Tiempo de repetición de pulso: 7,4 s

Cuenta de integración: 10.000

Disolvente: tetracloroetano-d<sub>2</sub>

Concentración de muestra: 200 mg/3,0 ml

## 30 Módulo Flexural (FM) del polímero

Se moldeó por inyección el polímero para preparar la muestra de ensayo para medición de la propiedad. Se acondicionó la muestra de ensayo en un espacio con temperatura controlada mantenido a 23 °C durante 144 horas o más, y de acuerdo con JIS K 7171, se midió el módulo flexural (FM) (MPa) usando la muestra de ensayo con la condición de que el exudado líquido/polvo no se apreciara sobre la superficie de la misma.

## 35 Preparación del catalizador de copolimerización y copolimerización de bloques de etileno-propileno

Se preparó un catalizador de copolimerización como se describe a continuación usando el componente de catalizador sólido, y se produjo un copolímero por medio de polimerización de multietapa como se describe a continuación. Se midió la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (ICP (actividad de (impacto de copolímero)) durante la copolimerización para evaluar la sostenibilidad de la actividad de polimerización, y se midieron la proporción de bloques, el módulo flexural (FM) y la resistencia frente a impactos de Izod del copolímero de bloques de etileno-propileno resultante.

40 Se introdujeron 2,4 mmoles de trietilaluminio, 0,24 mmoles de dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) y el componente de catalizador sólido (A1) (0,003 mmoles en base de átomos de titanio) para preparar un catalizador de copolimerización de etileno-propileno (B1) en un autoclave (volumen inicial: 2,0 l) equipado con un agitador magnético en el que se había sustituido la atmósfera interna de forma completa por gas de nitrógeno.

45 Se introdujeron 10,2 mg de catalizador de copolimerización de etileno-propileno (B1) en un autoclave equipado con un agitador magnético, y posteriormente se introdujeron de forma adicional propileno licuado (15 moles) y gas de hidrógeno (presión parcial: 0,20 MPa). Se sometió el propileno licuado a polimerización preliminar a 20 °C durante 5 minutos y se sometió a polimerización de homopropileno de primera etapa (homopolimerización) a 70 °C durante 75 minutos. Se hizo que la presión interior del autoclave volviera a presión normal.

50

Tras alimentar etileno, propileno e hidrógeno en el autoclave en una proporción molar de 1,0/1,0/0,043, se calentó la mezcla a 70 °C, y se hizo reaccionar a 70 °C durante 1 hora bajo una presión de 1,2 MPa al tiempo que se alimentaba etileno, propileno e hidrógeno en una proporción de 2/2/0,086 (l/min) para obtener un copolímero de etileno-propileno.

- 5 Se midieron la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) (kg-ICP/(g-cat h)), la proporción de bloques (% en masa) y la resistencia frente a impactos de Izod del copolímero de etileno-propileno como se describe a continuación, y se midió el módulo flexural (FM) del copolímero de etileno-propileno como se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) (g-ICP/(g-cat h))

- 10 Se calculó la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) cuando se produce un copolímero de bloques de etileno-propileno usando la siguiente expresión. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) (kg-ICP/(g-cat · h)) =  $((I \text{ (kg)} - G \text{ (g)}) / \text{masa (g) de componente de catalizador sólido incluido en el catalizador de polimerización de olefinas} / 1,0 \text{ (h)})$ .

- 15 Nótese que I es la masa (g) del autoclave tras completar la copolimerización, y G es la masa (g) del autoclave una vez que se han retirado los monómeros que no han reaccionado tras completar la homo-PP polimerización.

Proporción de bloques (% en masa)

Se calculó la proporción en masa del copolímero usando la siguiente expresión. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Proporción en bloques (% en masa) =  $\{(I \text{ (g)} - G \text{ (g)}) / (I \text{ (g)} - F \text{ (g)})\} \times 100$

- 20 Nótese que I es la masa (g) del autoclave tras completar la copolimerización, G es la masa (g) del autoclave una vez que se han retirado los monómeros que no han reaccionado tras completar la homo-PP polimerización, y F es la masa (g) del autoclave.

Resistencia frente a impactos de Izod

- 25 Se añadió 0,10 % en peso de IRGANOX 1010 (fabricado por BASF), 0,10 % en peso de IRGAFOS 168 (fabricado por BASF) y 0,08 % en peso de estearato de calcio al copolímero de etileno-propileno, y se amasó la mezcla y se granuló usando un extrusor de husillo individual para obtener pellas de copolímero de etileno-propileno.

Se introdujeron las pellas de copolímero de etileno-propileno en una máquina de moldeo por inyección (temperatura del molde: 60 °C, temperatura del cilindro: 230 °C) y se moldeó por inyección para preparar una muestra de ensayo para medición de propiedades.

- 30 Se acondicionó la muestra de ensayo en un espacio con temperatura controlada mantenido a 23 °C durante 144 horas o más, y se midió la resistencia frente a impactos de Izod (23 °C y -30 °C) de la muestra de ensayo de acuerdo con JIS K 7110 ("Method of Izod Impact Test For Rigid Plastics") usando un dispositivo de ensayo de Izod ("Modelo A-121804405" fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.).

Forma de la muestra de ensayo: ISO 180/4A, espesor: 3,2 mm, anchura: 12,7 mm, longitud: 63,5 mm.

- 35 Forma de la probeta entallada: probeta entallada de tipo-A (radio: 0,25 mm) formada usando una boquilla provista de una muesca.

Temperatura: 23 °C y -30 °C

Velocidad de impacto: 3,5 m/s

Energía de péndulo nominal: 5,5 J (23 °C) y 2,75 J (-30 °C)

- 40 Ejemplo 2

Se produjo un componente de catalizador sólido (A2) de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que la cantidad de diisobutilmalonato de dimetilo añadida en la segunda etapa (véase (2)) se modificó de 0,8 ml (3,2 mmoles) a 0,4 ml (1,6 mmoles) y se la cantidad de diisobutilmalonato de dimetilo añadida en la tercera etapa (véase (3)) se modificó de 0,8 ml (3,2 mmoles) a 0,4 ml (1,6 mmoles).

- 45 El componente de catalizador sólido (A2) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 18,7 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,6 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 61,4 % en masa, un contenido total de diéster de ácido carboxílico de 16,7 % en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 3,0 % en masa.

Se prepararon un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1 usando el componente de catalizador sólido (A2) y se produjeron polipropileno y copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo 3

Se produjo un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando el componente de catalizador sólido (A1) obtenido en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 0,13 mmoles o 0,24 mmoles de dietilaminotrietoxisilano (DEATES) en lugar de 0,13 mmoles o 0,24 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) y se produjeron polipropileno y un copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo 4

Se produjo un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1 usando el componente de catalizador sólido (A1) obtenido en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 0,13 mmoles o 0,24 mmoles de dicitopentilbis(diamino)silano (DCPEAS) en lugar de 0,13 mmoles o 0,24 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS), y se produjeron polipropileno y un copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo Comparativo 1

Se produjo un componente de catalizador sólido como se describe a continuación sin llevar a cabo la tercera etapa.

##### (1) Primera Etapa

Se introdujeron 40 ml (364 mmoles) de tetracloruro de titanio y 60 ml (565 mmoles) de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador en el que se había sustituido de forma suficiente la atmósfera por gas de nitrógeno, para preparar una disolución.

Se añadió una suspensión preparada usando 20 g (175 mmoles) de dietoximagnesio esférico (esfericidad: 1,10), 80 ml (753 mmoles) de tolueno y 4,4 ml (15,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo a la disolución. Se agitó la mezcla a -5 °C durante 1 hora. Se calentó la mezcla a 110 °C al tiempo que se añadió 4,4 ml (15,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo y se hizo reaccionar la mezcla resultante durante 2 horas con agitación. Se permitió el reposo de la mezcla de reacción resultante y se retiró el líquido sobrenadante para obtener una suspensión de producto de reacción.

Tras la adición de 187 ml de tolueno (100 °C) a la suspensión de producto de reacción, se agitó la mezcla y se dejó reposar, y se retiró el líquido sobrenadante. Se repitió esta operación cuatro veces para lavar el producto de reacción con el fin de obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (I).

##### (2) Segunda Etapa

Tras la adición de 20 ml de tetracloruro de titanio, 47 ml de tolueno y 1,6 ml (6,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo a la suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (I) obtenido en la primera etapa, se calentó la mezcla a 100 °C y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. Tras completar la reacción, se retiró el líquido de sobrenadante (tolueno). El producto sólido en estado húmedo se lavó cuatro veces con 87 ml de tolueno (100 °C) y se lavó diez veces con 67 ml de n-heptano (40 °C) para obtener un componente de catalizador sólido (a1).

El componente de catalizador sólido (a1) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 17,4 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 3,7 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 59,5 % en masa, un contenido total de diéster de ácido carboxílico de 19,2 % en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 6,4 % en masa.

#### Preparación de catalizador de polimerización y polimerización de propileno

Se produjeron polipropileno y un copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (a1) en lugar del componente de catalizador sólido (A1), y se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultante de la misma forma que se ha descrito con anterioridad.

Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo Comparativo 2

Se produjo un componente de catalizador sólido como se describe a continuación sin llevar a cabo la segunda etapa.

#### 5 (1) Primera Etapa

Se introdujeron 40 ml (364 mmoles) de tetracloruro de titanio y 60 ml (565 mmoles) de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador en el que se había sustituido de forma suficiente la atmósfera por gas de nitrógeno, para preparar una disolución.

10 Se añadió una suspensión preparada usando 20 g (175 mmoles) de dietoximagnesio esférico (esfericidad: 1,10), 80 ml (753 mmoles) de tolueno y 4,4 ml (15,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo a la disolución. Se agitó la mezcla a -5 °C durante 1 hora. Se calentó la mezcla a 110 °C al tiempo que se añadió 4,4 ml (15,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo y se hizo reaccionar la mezcla resultante durante 2 horas con agitación. Se permitió el reposo de la mezcla de reacción resultante y se retiró el líquido sobrenadante para obtener una suspensión de producto de reacción.

15 Tras la adición de 187 ml de tolueno (100 °C) a la suspensión de producto de reacción, se agitó la mezcla y se dejó reposar, y se retiró el líquido sobrenadante. Se repitió esta operación cuatro veces para lavar el producto de reacción con el fin de obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (I).

#### (2) Tercera Etapa

20 Se añadieron 150 ml de heptano a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (I) obtenido en la primera etapa para ajustar la concentración de tetracloruro de titanio en la mezcla de reacción en 0,2 % en masa y se calentó la mezcla. Tras la adición de 1,6 ml (6,4 mmol) de diisobutilmalonato de dimetilo, se hizo reaccionar la mezcla a 80 °C durante 1 hora con agitación. Se dejó la mezcla de reacción resultante en reposo y se retiró el líquido sobrenadante para obtener una suspensión de producto de reacción. Tras la adición de 150 ml de n-heptano (60 °C) a la suspensión de producto de reacción, se agitó la mezcla y se dejó en reposo, y se retiró el líquido sobrenadante. Se repitió dos veces esta operación para lavar el producto de reacción con el fin de obtener 25 g de un componente de catalizador sólido (a2) para polimerización de olefinas.

30 El componente de catalizador sólido (a2) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 16,4 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 4,2 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 59,0 % en masa, un contenido total de diéster de ácido carboxílico de 20,1 % en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 7,4 % en masa.

#### Preparación de un catalizador de polimerización y polimerización de propileno

35 Se produjeron polipropileno y un copolímeros de bloques de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (a2) en lugar del componente de catalizador sólido (A1) y se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo 5

40 Se produjo un componente de catalizador sólido (A3) de la misma forma que en el Ejemplo 2, exceptuando que se añadió ftalato de dietilo (1,6 mmoles) en la tercera etapa como tercer compuesto donante de electrones internos en lugar de 0,4 ml (1,6 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo.

El componente de catalizador sólido (A3) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 18,7 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,4 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 61,6 % en masa, un contenido total de diéster de ácido ftálico y de diéster de ácido diisobutilmalónico de 16,9 % en masa y un contenido de diéster de ácido diisobutilmalónico de 14,6 % en masa.

45 Se produjeron polipropileno y un copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A3), y se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo 6

50 Se produjo un componente de catalizador sólido (A4) de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se añadió ftalato de di-n-propilo (3,2 mmoles) en la tercera etapa como tercer compuesto donante de electrones internos en lugar de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo.

El componente de catalizador sólido (A4) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 19,0 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,3 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 59,2 % en masa, un contenido total de diéster de ácido ftálico y de diéster de ácido diisobutilmalónico de 14,6 % en masa y un contenido de diéster de ácido diisobutilmalónico de 12,6 % en masa.

- 5 Se produjeron polipropileno y un copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A4), y se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo 7

- 10 Se produjo un componente de catalizador sólido (A5) de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se añadió bencilidencmalonato de dietilo (3,2 mmoles) en la tercera etapa como tercer compuesto donante de electrones internos en lugar de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo.

15 El componente de catalizador sólido (A5) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 19,6 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,8 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 62,6 % en masa, un contenido total de diéster de ácido carboxílico de 14,9 % en masa, un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 2,3 % en masa y un contenido de diéster de bencilidencmalonato de dietilo de 2,8 % en masa.

20 Se produjeron polipropileno y un copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A5), y se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo 8

Se produjo un componente de catalizador sólido (A6) de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se añadió bencilidencmalonato de dietilo (cantidad equimolar) en la primera etapa como tercer compuesto donante de electrones internos en lugar de diisobutilmalonato de dietilo.

- 25 El componente de catalizador sólido (A6) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 19,2 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,3 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 60,0 % en masa, un contenido total de diéster de ácido carboxílico de 15,9 % en masa y un contenido de diéster de bencilidencmalonato de dimetilo de 6,2 % en masa.

30 Se produjeron polipropileno y un copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A6), y se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo 9

- 35 Se produjo un componente de catalizador sólido (A7) de la misma forma que en el Ejemplo 5, exceptuando que se añadió bencilidencmalonato de dietilo (cantidad equimolar) en la primera etapa como primer compuesto donante de electrones internos en lugar de diisobutilmalonato de dietilo, y se añadió bencilidencmalonato de dietilo (cantidad equimolar) en la segunda etapa como segundo compuesto donante de electrones internos en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo.

40 El componente de catalizador sólido (A7) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 20,9 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,4 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 61,6 % en masa, un contenido total de diéster de ácido carboxílico de 15,5 % en masa y un contenido de ftalato de dietilo de 3,0 % en masa.

45 Se produjeron polipropileno y un copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A7), y se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo 10

- 50 Se produjo un componente de catalizador sólido (A8) de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se añadió carbonato de 2-etoxietil etilo (cantidad equimolar) en la primera etapa como primer compuesto donante de electrones internos en lugar de diisobutilmalonato de dietilo (8,8 ml (31,2 mmoles) en total), se añadió ftalato de di-n-propilo (cantidad equimolar) en la segunda etapa como segundo compuesto donante de electrones internos en lugar de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo y se añadió ftalato de di-n-propilo (cantidad equimolar) en la tercera etapa como tercer compuesto donante de electrones internos en lugar de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo.

El componente de catalizador sólido (A8) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 20,6 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,2 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 63,0 % en masa, un contenido total de compuesto donante de electrones internos de 12,7 % en masa y un contenido de ftalato de di-n-propilo de 6,3 % en masa.

- 5 Se produjeron polipropileno y un copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A8), y se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo 11

- 10 Se produjo un componente de catalizador sólido (A9) de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se añadió 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano (3,3-BMDMH) (cantidad equimolar) en la primera etapa como primer compuesto donante de electrones internos en lugar de diisobutilmalonato de dietilo.

- 15 El componente de catalizador sólido (A9) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 19,5 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,1 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 62,9 % en masa, un contenido total de compuesto donante de electrones internos de 15,9 % en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 5,8 % en masa.

- 20 Se produjeron polipropileno y un copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A9), y se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

#### Ejemplo Comparativo 3

Se produjo un componente de catalizador sólido como se describe a continuación sin llevar a cabo la segunda etapa y la tercera etapa (es decir, se añadieron el segundo compuesto donante de electrones internos y el tercer compuesto donante de electrones internos junto con el primer compuesto donante de electrones internos).

- 25 Se introdujeron 40 ml (364 mmoles) de tetracloruro de titanio y 60 ml (565 mmoles) de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador magnético en el que se había sustituido de forma suficiente la atmósfera interna por gas de nitrógeno, para preparar una disolución.

- 30 Se preparó una suspensión mezclando y agitando 20 g (175 mmoles) de dietoximagnesio esférico (esfericidad: 1,10), 80 ml (753 mmol) de tolueno y 4,0 ml (15,6 mmoles) de 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano, y se añadió a la disolución. Se agitó la mezcla a -5 °C durante 1 hora. Se calentó la mezcla a 110 °C al tiempo que se añadían 4,4 ml (15,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo, y se hizo reaccionar la mezcla resultante durante 2 horas con agitación. Se dejó en reposo la mezcla de reacción resultante y se retiró el líquido sobrenadante para obtener una suspensión de producto de reacción.

- 35 Tras la adición de 87 ml de tolueno (100 °C) a la suspensión de producto de reacción, se agitó la mezcla y se dejó en reposo, y se retiró el líquido sobrenadante. Se repitió esta operación cuatro veces para lavar el producto de reacción. Tras la adición de 20 ml de tetracloruro de titanio y 80 ml de tolueno, se calentó la mezcla a 100 °C y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. Se dejó en reposo la mezcla resultante y se retiró el líquido sobrenadante para obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido.

- 40 Tras la adición de 87 ml de tolueno (100 °C) a la suspensión de producto de reacción, se agitó la mezcla y se dejó en reposo, y se retiró el líquido sobrenadante. Se repitió esta operación cuatro veces para lavar el producto de reacción con el fin de obtener una suspensión que incluía un componente sólido. Tras retirar el líquido sobrenadante (tolueno), se lavó el producto sólido en estado húmedo cuatro veces con 87 ml de tolueno (100 °C) y se lavó diez veces con 67 ml de n-heptano (40 °C) para obtener un componente de catalizador sólido (a3).

- 45 El componente de catalizador sólido (a3) tuvo un contenido total de átomos de magnesio de 19,4 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,5 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 63,3 % en masa, un contenido total de compuesto donante de electrones interno de 15,2 % en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dietilo de 7,1 % en masa.

#### Preparación de catalizador de polimerización y evaluación de polimerización

- 50 Se produjeron polipropileno y un copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (a3) y se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha comentado con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2

	Actividad de polimerización (g-pp/g-cat)	MFR (g/10 min)	XS (% en masa)	RMN-mmmm (%)	FM (MPa)
Ejemplo 1	54.500	52	1,5	-	-
Ejemplo 2	60.200	50	1,8	97,5	1530
Ejemplo 3	55.400	240	2,3	97,6	1570
Ejemplo 4	56.600	250	2,2	97,4	1620
Ejemplo Comparativo 1	38.300	60	3,3	95,5	1420
Ejemplo Comparativo 2	18.400	58	3,5	95,3	1460
Ejemplo 5	55.700	42	1,4	-	-
Ejemplo 6	58.500	46	1,5	-	-
Ejemplo 7	51.100	50	1,2	-	-
Ejemplo 8	58.600	16	1,2	-	-
Ejemplo 9	44.900	21	0,7	98,0	1560
Ejemplo 10	49.000	12	0,4	-	-
Ejemplo 11	56.200	24	0,5	-	-
Ejemplo Comparativo 3	57.700	29	1,0	-	-

Tabla 3

	Actividad de polimerización ICP (g-ICP/g-cat·h)	Proporción de bloques (% en masa)	FM (MPa)	Resistencia frente a impactos de Izod (23 °C) (J/m)	Resistencia frente a impactos de Izod (-30 °C) (J/m)
Ejemplo 1	13.200	24	-	-	-
Ejemplo 2	14.600	25	950	No se rompe	7,5
Ejemplo 3	12.000	21	1100	9,8	5,7
Ejemplo 4	18.600	29	850	No se rompe	8,6
Ejemplo Comparativo 1	7.900	18	1120	7,2	3,9
Ejemplo Comparativo 2	5.600	19	1090	8,0	4,1
Ejemplo 5	10.600	23	-	-	-
Ejemplo 6	14.500	25	-	-	-
Ejemplo 7	13.300	24	-	-	-
Ejemplo 8	12.400	22	-	-	-
Ejemplo 9	12.000	21	1050	16,8	6,5
Ejemplo 10	16.800	27	-	-	-
Ejemplo 11	10.300	19	-	-	-
Ejemplo Comparativo 3	6.200	13	-	-	-



## Ejemplo 12

## Producción del componente de catalizador sólido

## (1) Primera Etapa

5 Se introdujeron 40 ml (364 mmoles) de tetracloruro de titanio y 60 ml (565 mmoles) de tolueno en un matraz de fondo redondo equipado con agitador magnético en el que se había sustituido de forma suficiente la atmósfera interna por gas de nitrógeno, para preparar una disolución.

10 Se añadió una suspensión preparada usando 20 g (175 mmoles) de dietoximagnesio esférico (esfericidad: 1,10), 80 ml (753 mmoles) de tolueno y 4,4 ml (15,5 mmoles) de diisobutilmalonato de etilo a la disolución. Se agitó la mezcla a -5 °C durante 1 hora y se calentó a 110 °C. Se añadieron 4,4 ml (15,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo paso a paso a la mezcla al tiempo que se calentó. Tras hacer reaccionar la mezcla a 110 °C durante 2 horas con agitación, se dejó la mezcla de reacción en reposo y se retiró el líquido sobrenadante para obtener una suspensión de producto de reacción.

15 Tras añadir 187 ml de tolueno (100 °C) a la suspensión de producto de reacción, se agitó la mezcla y se dejó en reposo, y se retiró el líquido sobrenadante. Se repitió esta operación cuatro veces para lavar el producto de reacción con el fin de obtener una composición intermedia (I) en forma de suspensión.

## (2) Segunda Etapa

20 Se añadieron 170 ml (1600 mmoles) de tolueno y 30 ml (273 mmoles) de tetracloruro de titanio a la composición intermedia (I) en forma de una suspensión. Se calentó la mezcla a 110 °C y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. Tras completar la reacción, se retiró el líquido sobrenadante (tolueno). Tras la adición de 180 ml de tolueno y 20 ml (182 mmoles) de tetracloruro de titanio, se calentó la mezcla al tiempo que se añadía 0,2 ml (1,2 mmoles) de carbonato de 2-etoxietil etilo. A continuación, se calentó la mezcla a 110 °C, y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. Se dejó en reposo la mezcla de reacción resultante, y se retiró el líquido sobrenadante para obtener una suspensión de producto de reacción.

25 Tras la adición de 187 ml de tolueno (100 °C) a la suspensión de producto de reacción, se agitó la mezcla y se dejó en reposo y se retiró el líquido sobrenadante. Se repitió dos veces esta operación para lavar el producto de reacción con el fin de obtener una composición intermedia (II) en forma de suspensión.

## (3) Tercera Etapa

30 Se añadieron 187 ml (1.760 mmoles) de tolueno a una composición intermedia (II) en forma de suspensión para ajustar la concentración de tetracloruro de titanio en la mezcla de reacción hasta un valor de 1,3 % en masa y se calentó la mezcla al tiempo que se añadía 0,2 ml (1,2 mmoles) de carbonato de 2-etoxietil etilo. Posteriormente, se calentó la mezcla hasta 100 °C y se hizo reaccionar a 100 °C durante 1 hora con agitación. Se dejó en reposo la mezcla resultante y se retiró el líquido sobrenadante para obtener una suspensión de producto de reacción.

35 Tras la adición de 150 ml de n-heptano (60 °C) a la suspensión de producto de reacción, se agitó la mezcla y se dejó en reposo, y se retiró el líquido sobrenadante. Se repitió esta operación siete veces para lavar el producto de reacción con el fin de obtener 20 g de un componente de catalizador sólido (A10) para polimerización de olefinas.

El componente de catalizador sólido (A10) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 18,8 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,6 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 60,1 % en masa un contenido total de diéster de ácido carboxílico y un compuesto de éster de 14,7 % en masa y un contenido de carbonato de 2-etoxietil etilo de 1,3 % en masa.

40 Se prepararon un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A10) en lugar del componente de catalizador sólido (A1) y se produjeron polipropileno y copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad.

45

## Ejemplo 13

## Producción de un componente de catalizador sólido

50 Se produjo un componente de catalizador sólido (A11) de la misma forma que en el Ejemplo 12, exceptuando que se añadieron 3,9 ml (15,8 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo en la primera etapa (véase (1)) en lugar de 4,4 ml (15,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo.

El componente de catalizador sólido (A11) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 19,0 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,4 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 61,3 % en masa, un

contenido total de diéster de ácido carboxílico y compuesto de éter de 15,0 % en masa y un contenido de carbonato de 2-etoxietil etilo de 1,2 % en masa.

Preparación de catalizador de polimerización y polimerización de propileno

- 5 Se prepararon un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 12, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A11) en lugar del componente de catalizador sólido (A10) y se produjeron polipropileno y copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 12. Se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

10 Ejemplo 14

Producción de un componente de catalizador sólido

Se produjo un componente de catalizador sólido (A12) de la misma forma que en el Ejemplo 12, exceptuando que se añadieron 3,5 ml (15,6 mmoles) de bencilidenmalonato de dietilo en la primera etapa (véase (1)) en lugar de 4,4 ml (15,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo.

- 15 El componente de catalizador sólido (A12) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 18,0 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,3 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 59,3 % en masa, un contenido total de diéster de ácido carboxílico y compuesto de éter de 14,2 % en masa y un contenido de carbonato de 2-etoxietil etilo de 1,4 % en masa.

Preparación de catalizador de polimerización y polimerización de propileno

- 20 Se prepararon un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 12, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A12) en lugar del componente de catalizador sólido (A10) y se produjeron polipropileno y copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 12. Se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4

	Actividad de polimerización (g-pp/g-cat)	MFR (g/10 min)	XS (% en masa)	RMN-mmmm (%)
Ejemplo 12	60.000	55	0,8	97,9
Ejemplo 13	56.400	105	0,7	98,0
Ejemplo 14	61.300	12	0,6	98,1

Tabla 5

	Actividad de polimerización ICP (g-ICP/g-cat-h)	Proporción de bloques (% en masa)
Ejemplo 12	12.900	24
Ejemplo 13	14.300	25
Ejemplo 14	12.100	22

30 Ejemplo 15

Se produjo un componente de catalizador sólido (A13) de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se añadió diisobutilmalonato de dimetilo (cantidad equimolar) en la primera etapa como primer compuesto donante de electrones interno en lugar de diisobutilmalonato de dietilo, maleato de dietilo (cantidad equimolar) en la segunda etapa como segundo compuesto donante de electrones interno en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo y se añadió maleato de dietilo (cantidad equimolar) en la tercera etapa como tercer compuesto donante de electrones internos en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo.

- 35

El componente de catalizador sólido (A13) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 19,5 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,2 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 59,8 % en masa, un contenido total de compuesto de diéster de ácido carboxílico de 15,3 % en masa y un contenido de maleato de dietilo de 4,2 % en masa.

5 Preparación de catalizador de polimerización y polimerización de propileno

Se prepararon un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A13) en lugar del componente de catalizador sólido (A1) y se produjeron polipropileno y copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

Ejemplo 16

Se produjo un componente de catalizador sólido (A14) de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se añadió ciclohexen-1,2-carboxilato de dietilo (cantidad equimolar) en la primera etapa como primer compuesto donante de electrones interno en lugar de diisobutilmalonato de dietilo, se añadió ciclohexen-1,2-carboxilato de dietilo (cantidad equimolar) en la segunda etapa como segundo compuesto donante de electrones interno en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo y se añadió ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dietilo (cantidad equimolar) en la tercera etapa como tercer compuesto donante de electrones internos en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo.

El componente de catalizador sólido (A14) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 19,8 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,0 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 59,6 % en masa y un contenido total de compuesto de diéster de ácido carboxílico de 13,8 % en masa.

Preparación de catalizador de polimerización y polimerización de propileno

Se prepararon un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A14) en lugar del componente de catalizador sólido (A1) y se produjeron polipropileno y copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

Ejemplo 17

Se produjo un componente de catalizador sólido (A1) de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se añadió ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dipropilo (cantidad equimolar) en la primera etapa como primer compuesto donante de electrones interno en lugar de diisobutilmalonato de dietilo, se añadió ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dipropilo (cantidad equimolar) en la segunda etapa como segundo compuesto donante de electrones interno en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo y se añadió ciclohexen-1,2-dicarboxilato de dipropilo (cantidad equimolar) en la tercera etapa como tercer compuesto donante de electrones internos en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo.

El componente de catalizador sólido (A15) tuvo un contenido de átomos de magnesio de 20,0 % en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,3 % en masa, un contenido de átomos de halógeno de 60,3 % en masa y un contenido total de compuesto de diéster de ácido carboxílico de 12,5 % en masa.

Preparación de catalizador de polimerización y polimerización de propileno

Se prepararon un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido (A15) en lugar del componente de catalizador sólido (A1) y se produjeron polipropileno y copolímero de bloques de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluaron la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (actividad ICP) y los polímeros resultantes de la misma forma que se ha descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6

	Actividad de polimerización (g-pp/g-cat)	MFR (g/10 min)	XS (% en masa)	RMN-mmmm (%)	FM (Mpa)
Ejemplo 15	55.300	41	1,6	97,6	1540
Ejemplo 16	48.800	27	1,0	98,0	1570
Ejemplo 17	53.400	33	1,2	97,8	1570

Tabla 7

	Actividad de polimerización ICP (g-pp/g-cat)	Proporción de bloques (% en masa)
Ejemplo 15	14.100	26
Ejemplo 16	18.100	28
Ejemplo 17	14.400	26

5 Como resulta evidente a partir de los resultados mostrados en las Tablas 2 a 7, los catalizadores de polimerización de olefinas preparados respectivamente usando los componentes de catalizador sólido obtenido en los Ejemplos 1 a 17 lograron una elevada actividad de polimerización de olefinas, y lograron una elevada actividad ICP (es decir, exhibieron elevada sostenibilidad de polimerización de olefinas durante la homopolimerización o copolimerización) y los homopolímeros resultantes tuvieron un caudal en masa fundida (MFR) satisfactorio (es decir, exhibieron excelente aptitud de moldeo) y tuvieron un contenido de xileno-soluble satisfactorio (XS) (es decir, exhibieron estereo-regularidad excelente). Los copolímeros resultantes tuvieron una proporción de bloques satisfactoria (es decir, se logró un excelente rendimiento de copolimerización (ICP) de copolímero de impacto) debido a la elevada actividad de copolimerización. También se obtuvieron elevado módulo flexural (FM), elevada resistencia frente a impactos de Izod y excelente rigidez.

15 Como resulta evidente a partir de los resultados mostrados en la Tabla 2, debido a que los catalizadores de polimerización de olefinas obtenidos en los Ejemplos Comparativos 1 a 3 se prepararon usando el componente de catalizador sólido producido sin llevar a cabo la tercera etapa (Ejemplo Comparativo 1) o se prepararon usando el componente de catalizador sólido producido sin llevar a cabo la segunda etapa (Ejemplo Comparativo 2), o se prepararon usando el componente de catalizador sólido producido sin llevar a cabo la segunda etapa y la tercera etapa (Ejemplo Comparativo 3), la sostenibilidad de la actividad de polimerización de olefinas (actividad de homopolimerización y actividad ICP) fue baja, y la proporción de bloques del copolímero de impacto obtenido por medio de copolimerización fue baja, o el polímero resultante tuvo baja estereo-regularidad y el rendimiento de copolimerización y la rigidez resultaron insuficientes.

25 Las realizaciones de la invención proporcionan de este modo un método de producción de un nuevo componente de catalizador sólido de polimerización de olefinas que logra excelente actividad de polimerización de olefinas y actividad con respecto a hidrógeno durante la polimerización cuando se produce la homopolimerización o copolimerización de olefinas, y puede producir un homopolímero o copolímero que exhibe elevado MFR, elevada estereo-regularidad y excelente rigidez al tiempo que logra elevada sostenibilidad de actividad de polimerización, y también proporciona un nuevo catalizador de polimerización de olefinas y un método de producción de un polímero de olefina.

## REIVINDICACIONES

1.- Un método para producir un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas que comprende:

una primera etapa que pone en contacto un compuesto de magnesio, un compuesto de haluro de titanio tetravalente, y uno o más primer compuesto donante de electrones internos que excluyen un diéster de ácido dicarboxílico aromático, unos con otros, para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado;

una segunda etapa que pone en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más segundo compuesto donante de electrones interno con un producto obtenido por medio de la primera etapa para llevar a cabo la reacción, seguido de lavado; y

una tercera etapa que pone en contacto uno o más tercer compuesto donante de electrones interno con un producto obtenido por medio de la segunda etapa en un disolvente orgánico inerte para el cual se controla el contenido de compuesto de haluro de titanio tetravalente en un valor de 0 a 5 % en masa, sin añadir un compuesto de haluro de titanio tetravalente, para llevar a cabo la reacción.

2.- El método para producir un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer compuesto donante de electrones internos es uno o más compuestos escogidos entre un éster de poli(ácido carboxílico) alifático, un éster de ácido poli(ácido carboxílico) alicíclico y un compuesto de éter.

3.- El método para producir un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo compuesto donante de electrones internos se usa de forma que la proporción "cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones internos/cantidad molar del compuesto de magnesio" sea de 0,001 a 10.

4.- El método para producir un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tercer compuesto donante de electrones internos se usa de forma que la proporción "cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones internos/cantidad molar de compuesto de magnesio" sea de 0,001 a 10.

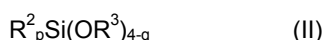
5.- El método para producir un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer compuesto donante de electrones internos, el segundo compuesto donante de electrones internos y el tercer compuesto donante de electrones internos se usan de forma que se cumpla la relación "cantidad molar del primer compuesto donante de electrones internos > cantidad molar del segundo compuesto donante de electrones internos ≥ cantidad molar del tercer compuesto donante de electrones internos".

6.- Un catalizador de polimerización de olefinas producido poniendo en contacto un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas obtenido por medio del método para producir un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, un compuesto de organoaluminio representado por medio de la fórmula general (I) y un compuesto donante de electrones externos, unos con otros,

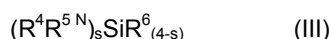


en la que  $R^1$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p es un número real que cumple  $0 < p \leq 3$ .

7.- El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con 6, en el que el compuesto donante de electrones externo es uno o más compuestos de organosilicio escogidos entre un compuesto de organosilicio representado por medio de la fórmula general (II) y un compuesto de organosilicio representado por medio de la fórmula general (III),



en la que  $R^2$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, con la condición de que una pluralidad de  $R^2$  sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de  $R^2$ ,  $R^3$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, con la condición de que una pluralidad de  $R^3$  sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de  $R^3$ , y q es un número entero de 0 a 3,



en la que  $R^4$  y  $R^5$  son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo, con la condición de que  $R^4$  y  $R^5$  sean idénticos o diferentes, y opcionalmente unidos uno a otro para formar un anillo,  $R^6$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo

vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo aliloxi, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, o un grupo ariloxi, con la condición de que una pluralidad de  $R^6$  sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de  $R^6$ , y s es un número entero de 1 a 3.

5 8.- Un método para producir un polímero de olefina que incluye polimerizar una olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 6.

9.- Un método para producir un polímero de olefina que comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 7.