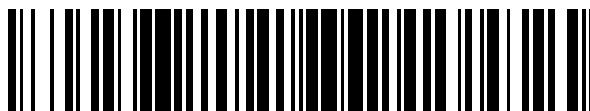


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 993**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/646 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2008 PCT/JP2008/070781**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.0009 WO09069483**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2008 E 08853456 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2221320**

54 Título: **Ingrediente de catalizador de titanio sólido, catalizador para polimerización de olefinas, método para polimerizar olefinas**

30 Prioridad:

27.11.2007 JP 2007306332

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

17.08.2017

73 Titular/es:

**mitsui chemicals, inc. (100.0%)
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME
MINATO-KU, TOKYO 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**MATSUNAGA, KAZUHISA;
TSURU, KAZUTAKA;
KAWAKITA, KAZUMITSU y
SHINOZAKI, TETSUNORI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 629 993 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

Ingrediente de catalizador de titanio sólido, catalizador para polimerización de olefinas, método para polimerizar olefinas

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un componente catalizador de titanio sólido que se utiliza preferiblemente para la polimerización de olefinas, particularmente la polimerización α -olefina. La invención también se refiere a un catalizador de polimerización de olefinas que contiene el componente catalizador de titanio sólido. Adicionalmente, la invención se refiere también a un procedimiento de polimerización de olefinas utilizando el catalizador de polimerización de olefinas.

Técnica anterior

En cuanto a los catalizadores utilizados para producir polímeros olefínicos tales como un homopolímero de etileno o una α -olefina y un copolímero de etileno/ α -olefina, se han conocido en el pasado catalizadores que contienen un compuesto de titanio soportado sobre un haluro de magnesio en un estado activo (el término "polimerización" se utiliza a veces para incluir en lo sucesivo la copolimerización).

En cuanto a tales catalizadores de polimerización de olefinas, son ampliamente conocidos catalizadores que contienen tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio, que son denominados catalizadores de Ziegler Natta, y catalizadores que comprenden un componente catalizador de titanio sólido que consiste en magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones y un compuesto organometálico.

Los últimos catalizadores exhiben una alta actividad no solo en la polimerización de etileno, sino también en la polimerización de alfa-olefinas tales como propileno y 1-buteno. Adicionalmente, los polímeros de α -olefinas resultantes tienen a veces alta estereorregularidad.

En la patente Publicación de Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 63310/1982 (documento de patente 1) y similares se ha informado de que entre tales catalizadores, un catalizador que utiliza un componente catalizador de titanio sólido en el que es soportado un donador de electrones seleccionado entre ésteres de ácido carboxílico (ejemplos típicos: ésteres de ácido ftálico), un compuesto de alquilo aluminio como componente co-catalizador y un compuesto de silicio que tiene al menos un enlace Si-OR (en donde R es un grupo hidrocarbonado) exhibe una excelente actividad de polimerización y estereoespecificidad.

Los polímeros obtenidos mediante el uso del catalizador anterior con frecuencia tienen una distribución de peso molecular más estrecha en comparación con los polímeros obtenidos mediante el uso del catalizador de Ziegler Natta. Se sabe que los polímeros que tienen una distribución de peso molecular estrecha tienden a tener "baja fluidez en estado fundido", "baja resistencia de fusión", "capacidad de moldeo inferior", "rigidez ligeramente baja", etc. Por otra parte, desde los puntos de vista de incremento de la productividad, reducción de costes, etc., se han desarrollado diversas técnicas de moldeo de alta velocidad, tales como técnica de estiramiento de alta velocidad que tiene un propósito de aumentar la productividad de las películas estiradas.

Si se pretende que tales polímeros que tienen distribución de peso molecular relativamente estrecha como antes sean estirados a alta velocidad, se hace visible el angostamiento o aleteo de una película debido a la falta de resistencia en estado fundido, y a veces se hace difícil el aumento de la productividad. Por lo tanto, se han deseado polímeros que tengan mayor resistencia en estado fundido en el mercado.

Con el fin de resolver tales problemas, se han realizado un gran número de informes, como informes sobre un procedimiento de preparación de polímeros de diferentes pesos moleculares por medio de polimerización de múltiples etapas para ensanchar una distribución de peso molecular de un polímero (Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 170843/1993 (documento de patente 2)), un catalizador que contiene múltiples tipos de donadores de electrones (Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 7703/1991 (documento de patente 3)) y un catalizador que utiliza un éster de ácido succínico que tiene de carbono asimétrico como donador de electrones contenido en un componente catalizador de titanio sólido (folleto de la Publicación Internacional Núm. 01/057099 (documento de patente 4), folleto de la Publicación Internacional Núm. 00/63261 (documento de patente 5), folleto de la Publicación Internacional Núm. 02/30998 (documento de patente 6)).

Por otra parte, en la Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 114811/2001 (documento de patente 7) y en la Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 40918/2003 (documento de patente 8), se describen un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas, que se obtiene poniendo en contacto entre sí un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio y un compuesto donador de electrones, y un catalizador para la polimerización de olefinas, que contiene este

componente catalizador. En cuanto a este compuesto donador de electrones, se utiliza un éster de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico que tiene una pureza trans de no menos de 80% en la invención descrita en el documento de patente 7, y se utiliza un diéster de ácido ciclohexenodicarboxílico en la invención descrita en el documento de patente 8. En cuanto a un ejemplo de éste diéster de ácido ciclohexenodicarboxílico, solamente se describe un diéster de ácido 1-ciclohexenodicarboxílico en el que un grupo alcóxicarbonilo está unido a la primera posición y la segunda posición de un anillo de ciclohexeno del 1-ciclohexeno (párrafos "0021" a "0024", y ejemplos de trabajo). En los documentos de patente 7 y 8, sin embargo, no hay descripción de la distribución de peso molecular de un polímero olefínico.

El presente solicitante ha descrito en un folleto de la Publicación Internacional Núm. 2006/077945 que un componente catalizador de titanio sólido que contiene un compuesto de éster cíclico específico como componente donador de electrones proporciona un polímero olefínico que tiene una distribución de peso molecular extremadamente amplia (documento de patente 9).

Documento de patente 1: Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 63310/1982
 Documento de patente 2: Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 170843/1993
 Documento de patente 3: Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 7703/1991
 Documento de patente 4: folleto de la Publicación Internacional Núm. 01/057099
 Documento de patente 5: folleto de la Publicación Internacional Núm. 00/63261
 Documento de patente 6: folleto de la Publicación Internacional Núm. 02/30998
 Documento de patente 7: Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 114811/2001
 Documento de patente 8: Publicación de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública Núm. 40918/2003
 Documento de patente 9: folleto de la Publicación Internacional Núm. 2006/077945

Descripción de la invención

Problema a resolver por la invención

De acuerdo con los estudios realizados por los autores de la presente invención, los catalizadores de los documentos de patente 1 a 8 tienen un efecto de la ampliación de una distribución de peso molecular de un polímero olefínico insuficiente, o son catalizadores que ensanchan una distribución de peso molecular mediante el aumento de un componente de bajo peso molecular. Por otro lado, existe la estimación en el mercado de que no se puede decir que estos catalizadores tengan una mejora satisfactoria de la resistencia en estado fundido de un polímero olefínico, y desde el punto de vista de la reducción de costes, se ha deseado en el mercado el desarrollo de un catalizador capaz de producir un polímero olefínico que tiene una distribución de peso molecular más amplia a través de un procedimiento más simple.

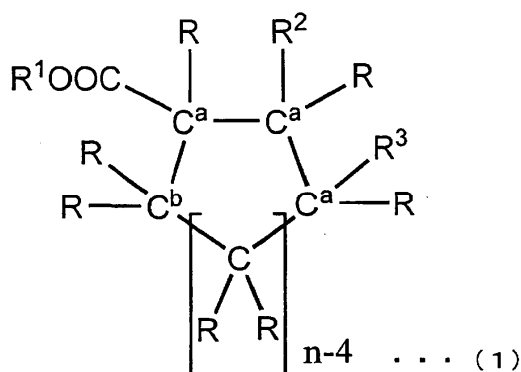
El compuesto éster cíclico contenido en el componente catalizador de titanio sólido descrito en el documento de patente 9 es con frecuencia un compuesto más costoso que los donadores de electrones contenidos en los componentes catalizadores de titanio sólido convencionales. En este sentido, el componente catalizador de titanio sólido descrito en el documento de patente 9 tiene alto coste de producción a pesar de que exhibe un alto rendimiento en el punto de ampliación de la distribución de peso molecular, y por lo tanto, se ha deseado una mejora del coste de producción.

En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar un componente de catalizador y un catalizador que sean capaces de producir simple y fácilmente un polímero olefínico que tenga una distribución de peso molecular amplia, alta estereorregularidad y alta resistencia en estado fundido y sea adecuado para el estiramiento de alta velocidad y moldeo de alta velocidad, a un coste equivalente a la de los polímeros convencionales.

Medios para resolver el problema

Los autores de la presente invención han estudiado intensamente, y como resultado, han encontrado que cuando se utiliza un componente de catalizador de titanio sólido que contiene múltiples tipos de compuestos éster cíclicos específicos que tienen grupos éster de ácido carboxílico plurales, (1) se puede preparar un polímero olefínico que tiene una distribución de peso molecular amplia, y (2) el donador de electrones ejerce un efecto como agente controlador de la estereorregularidad, y se puede obtener un efecto de mejora con respecto al control de la estereorregularidad a pesar de tal efecto de mejora no se ejerce en el caso de utilizar un compuesto éster cíclico individualmente. Por lo tanto, los autores de la presente invención han completado la presente invención. En cualquiera de los documentos de patente 7 y 8, no se describe ni sugiere el compuesto éster cíclico (a) representado por la siguiente fórmula (1) y que tiene un sustituyente R.

El componente catalizador de titanio sólido (I) de la presente invención comprende titanio, magnesio, halógeno, un compuesto éster cíclico (a) representado por la siguiente fórmula (1) y un compuesto éster cíclico (b) representado por la siguiente fórmula (2).



En la fórmula (1), n es un número entero de 5 a 10.

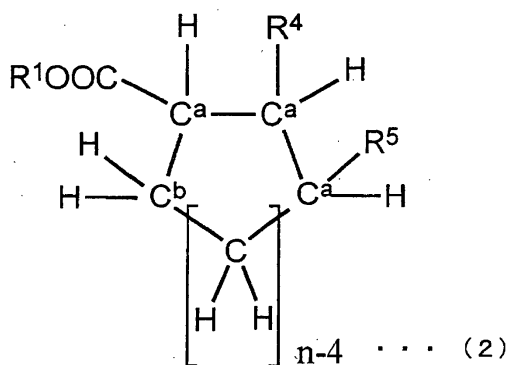
5 R^2 y R^3 son cada uno independientemente COOR^1 o R, y al menos uno de R^2 y R^3 es COOR^1 .

Un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a , y un enlace C^a-C^b en el caso en el que R^3 es R) en el esqueleto cíclico puede ser reemplazado por un doble enlace.

10 R^1 es cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono.

Los diversos R son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, pero al menos un R no es un átomo de hidrógeno.

En un esqueleto del anillo formado por la unión de los diversos R entre sí puede estar contenido un doble enlace, y cuando están contenidos en el esqueleto del anillo dos o más C^a a cada uno de los cuales está unido COOR^1 , el número de átomos carbono para constituir el esqueleto del anillo es de 5 a 10.



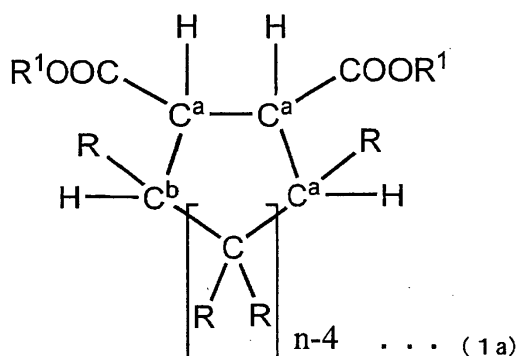
En la fórmula (2), n es un número entero de 5 a 10.

25 R^4 y R^5 son cada uno independientemente COOR^1 o un átomo de hidrógeno, al menos uno de R^4 y R^5 es COOR^1 , R^1 es cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono, y un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a , y un enlace C^a-C^b en el caso en el que R^5 es R) en el esqueleto cíclico puede ser reemplazado por un doble enlace.

30 En la fórmula (1), todos los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico son enlaces preferiblemente individuales.

En la fórmula (1), n es preferiblemente 6.

35 El compuesto éster cíclico (a) es preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (1a).



En la fórmula (1a), n es un número entero de 5 a 10.

5 Un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b) en el esqueleto cíclico puede ser reemplazado por un doble enlace.

R^1 es cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono.

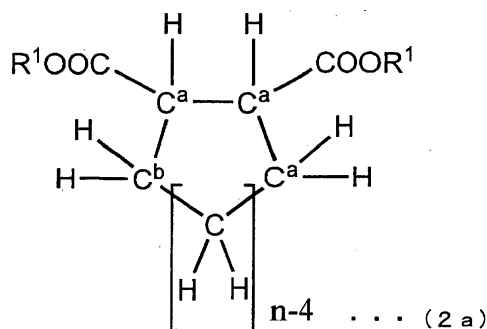
10 Los diversos R son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y que pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, pero al menos un R no es un átomo de hidrógeno.

15 En un esqueleto del anillo formado por la unión de los diversos R entre sí puede estar contenido un doble enlace, y cuando están contenidos dos o más C^a a cada uno de los cuales está unido COOR^1 en el esqueleto del anillo, el número de carbono átomos para constituir el esqueleto del anillo es de 5 a 10.

20 En la fórmula (2), todos los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico son preferiblemente enlaces sencillos.

En la fórmula (2), n es preferiblemente 6.

25 El compuesto éster cíclico (b) es preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (2a).



En la fórmula (2a), n es un número entero de 5 a 10.

30 R^1 es cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono. Un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b) en el esqueleto cíclico puede ser reemplazado por un doble enlace.

35 El catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención comprende:

el componente catalizador de titanio sólido (I) anteriormente mencionado, y un componente catalizador de compuesto organometálico (II) que contiene un elemento metálico seleccionado del grupo 1, el grupo 2 y el grupo 13 de la tabla periódica.

El catalizador de polimerización de olefinas de la invención puede comprender adicionalmente un donador de electrones (III).

5 El procedimiento para preparar un polímero olefínico de la presente invención comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas mencionado anteriormente.

Efecto de la invención

10 El componente catalizador de titanio sólido, el catalizador de polimerización de olefinas y el procedimiento para preparar un polímero olefínico de acuerdo con la invención son adecuados para la preparación de un polímero olefínico que tiene una distribución de peso molecular amplia con alta actividad.

15 Si se utilizan el componente catalizador de titanio sólido, el catalizador de polimerización de olefinas y el procedimiento para preparar un polímero olefínico de acuerdo con la invención, se puede esperar que se haga posible la preparación de un polímero olefínico que tenga no sólo excelentes propiedades de moldeo, tales como capacidad de estiramiento de alta velocidad y de moldeabilidad de alta velocidad sino también de rigidez.

20 El compuesto éster cíclico (a) es con frecuencia un compuesto más costoso que los donadores de electrones contenidos en los componentes catalizadores de titanio sólido convencionales. Por otro lado, el compuesto éster cíclico (b) es con frecuencia un compuesto que tiene un precio de no más de 1/10 del precio del compuesto éster cíclico (a). En este sentido, el componente catalizador de titanio sólido de la invención capaz de mantener el efecto de ampliación de la distribución de peso molecular con disminución del contenido del compuesto éster cíclico (a) tiene un efecto de reducción del coste de producción.

25 Adicionalmente, si se utiliza el componente catalizador de titanio sólido que contiene múltiples tipos de compuestos éster cíclicos específicos que tienen diversos grupos éster de ácido carboxílico, el donador de electrones (III) ejerce un efecto como agente de control de la estereorregularidad, y se puede obtener un efecto de mejora con respecto al control de la estereorregularidad aunque tal efecto no se ejerza en caso de utilizar un compuesto éster cíclico individualmente.

30

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un gráfico que muestra una relación entre la proporción de DMCHIBU añadido y el valor de Mw/Mn.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

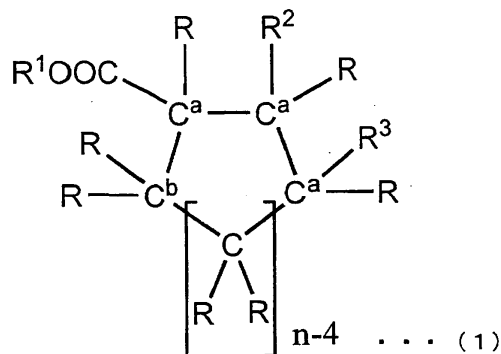
35 El componente catalizador de titanio sólido (I), el catalizador de polimerización de olefinas y el procedimiento para preparar un polímero olefínico de acuerdo con la invención se describen en detalle a continuación.

40 Componente catalizador de titanio sólido (I)

El componente catalizador de titanio sólido (I) de la invención comprende titanio, magnesio, halógeno, un compuesto éster cíclico (a) y un compuesto éster cíclico (b).

45 Compuesto éster cíclico (a)

El compuesto éster cíclico (a) tiene diversos grupos éster de ácido carboxílico y está representado por la siguiente fórmula (1).



(1)

En la fórmula (1), n es un número entero de 5 a 10, preferiblemente un número entero de 5 a 7, preferiblemente de modo particular 6. C^a y C^b son cada uno un átomo de carbono.

R² y R³ son cada uno independientemente COOR¹ o R, y al menos uno de R² y R³ es COOR¹.

Aunque todos los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico son enlaces preferiblemente individuales, uno cualquiera de los enlaces sencillos distintos de un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b en el caso en el que R³ es R en el esqueleto cíclico puede ser reemplazado por un doble enlace.

Los diversos R¹ son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, con especial preferencia de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados incluyen un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, grupo 2-etilhexilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo tetradecilo, un grupo hexadecilo, un grupo octadecilo y un grupo eicosilo. De estos, son preferibles un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, grupo hexilo y grupo octilo, y son particularmente preferibles un grupo n-butilo y un grupo isobutilo, debido a que es apto para ser preparado un polímero olefínico que tiene una distribución de peso molecular amplia.

Los diversos R son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, pero al menos un R no es un átomo de hidrógeno.

De los grupos anteriores, es preferible un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono como R distinto de un átomo de hidrógeno. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados de 1 a 20 átomos de carbono incluyen grupos hidrocarbonados alifáticos, grupos hidrocarbonados alicíclicos y grupos hidrocarbonados aromáticos, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo ciclopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo vinilo, un grupo fenilo y un grupo octilo. De éstos, son preferibles los grupos hidrocarbonados alifáticos y, específicamente, son preferibles un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo y un grupo sec-butilo.

Los diversos R pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, y en un esqueleto del anillo formado por la unión de los diversos R entre sí, puede estar contenido un doble enlace. Cuando están contenidos en el esqueleto del anillo dos o más C^a a cada uno de los cuales está unido COOR¹, el número de átomos de carbono para constituir el esqueleto del anillo es de 5 a 10.

Los ejemplos de los esqueletos de anillo incluyen un esqueleto de norbornano y un esqueleto de tetraciclododeceno.

Los diversos R puede ser grupos que contienen estructura de carbonilo, tales como el grupo éster de ácido carboxílico, un grupo alcoxi, un grupo siloxi, un grupo aldehído y un grupo acetilo, y sus sustituyentes contienen preferiblemente uno o más grupos hidrocarbonados.

Los ejemplos de tales compuestos éster cíclicos (a) incluyen los siguientes compuestos que se describen en un folleto de la Publicación Internacional Núm. 2006/077945 (documento de patente 9):

3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 5 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 10 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 15 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 20 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 25 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 30 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 35 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 40 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 45 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 50 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 55 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 60 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,

- 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 5 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-hexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 10 3-hexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dihexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-hexil-6-pentilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 15 3-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 4-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 20 4-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 5-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 5-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 25 3,4-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,4-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 30 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-hexilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,5-dihexilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 35 3-hexil-5-pentilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 40 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 45 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 4-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 50 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 5-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 55 5-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 60 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-hexilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,

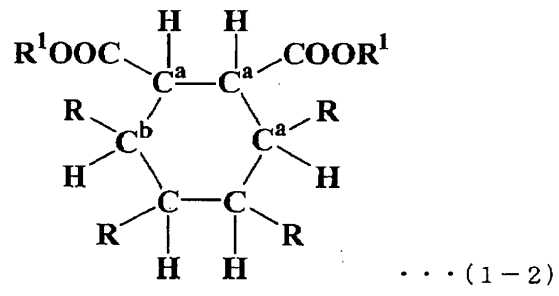
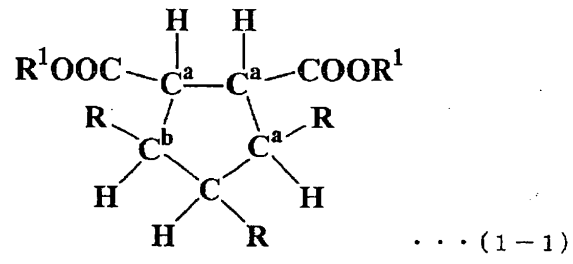
- 3,7-dihexilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-hexil-7-pentilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-metilciclooctano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclododecano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-vinilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-difenilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-diciclohexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 norbornano-2,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 tetraciclododecano-2,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 3,6-dimetil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3,6-dihexil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo, y
 3-hexil-6-pentil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo.

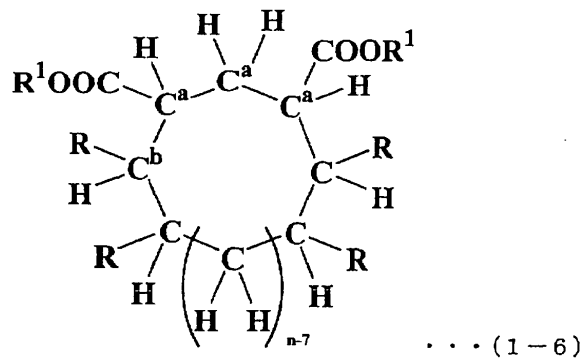
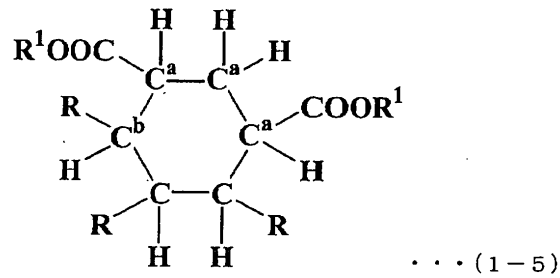
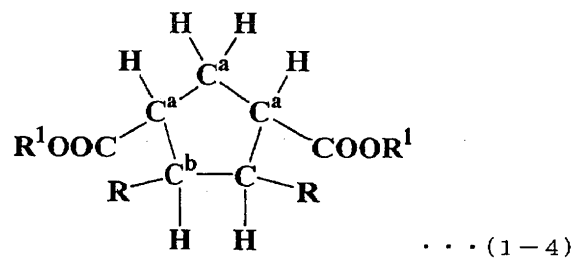
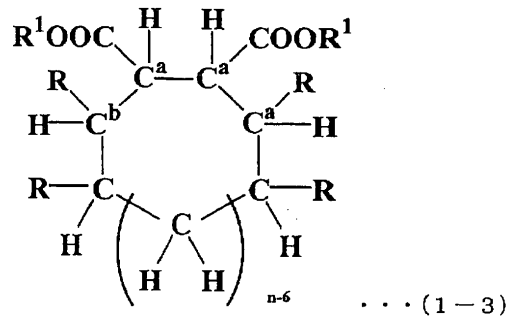
Adicionalmente, los ésteres de ácidos dicarboxílicos de compuestos de diol cíclicos correspondientes a los compuestos anteriores pueden ser también mencionados como compuestos preferidos. Los ejemplos preferidos de tales compuestos incluyen:

- 3,6-dimetilciclohexilo-1,2-diacetato,
 3,6-dimetilciclohexilo-1,2-dibutanato,
 3-metil-6-propilciclohexil-1,2-diolacetato,
 3-metil-6-propilciclohexil-1,2-butanato,
 3,6-dimetilciclohexilo-1,2-dibenzoato,
 3,6-dimetilciclohexilo-1,2-ditoluato,
 3-metil-6-propilciclohexil-1,2-dibenzoato, y
 3-metil-6-propilciclohexil-1,2-ditoluato.

En tales compuestos que tienen estructura de diéster como antes, están presentes isómeros tales como la forma *cis* y la forma *trans* derivados de diversos grupos COOR¹ en la fórmula (1), y cualquier estructura tiene un efecto que está de acuerdo con el objeto de la invención. Sin embargo, es preferible un compuesto que tiene un mayor contenido de forma *trans*. En el caso de un compuesto que tiene un mayor contenido de forma *trans*, tiende a ser más alto no sólo el efecto de ampliación de la distribución de peso molecular, sino también de la actividad y la estereorregularidad del polímero resultante.

Como compuestos éster cíclicos (a), son preferibles los compuestos representados por las siguientes fórmulas (1-1) a (1-6).





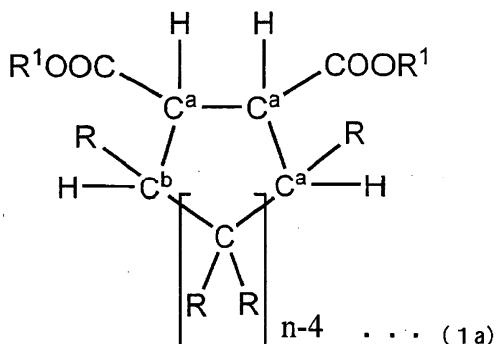
En las fórmulas (1-1) a (1-6), R¹ y R son los mismos que los descritos anteriormente.

5 En las fórmulas (1-1) a (1-3), se puede reemplazar un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b) en el esqueleto cíclico por un doble enlace.

10 En las fórmulas (1-4) a (1-6), se puede reemplazar un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a) en el esqueleto cíclico por un doble enlace.

En las fórmulas (1-3) y (1-6), n es un número entero de 7 a 10.

Como compuesto cíclico éster (a), es particularmente preferible un compuesto representado por la siguiente fórmula (1a).



5

En la fórmula (1a), n, R¹ y R son los mismos que los descritos anteriormente (es decir, tienen los mismos significados que los de la fórmula (1)), y se puede reemplazar un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a y un enlace C^b-C^b) en el esqueleto cíclico por un doble enlace.

10

Los ejemplos de los compuestos representados por la anterior fórmula (1a) incluyen:

- 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-5-etilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3-metil-5-etilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-5-etilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-5-n-propilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3,5-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,5-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3,5-dietilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-7-etilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3-metil-7-etilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-7-etilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
- 3-metil-7-n-propilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
- 3,7-dietilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,7-dietilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo, y
- 3,7-dietilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo.

45

De los compuestos anteriores, son más preferibles:

- 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
- 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,

50

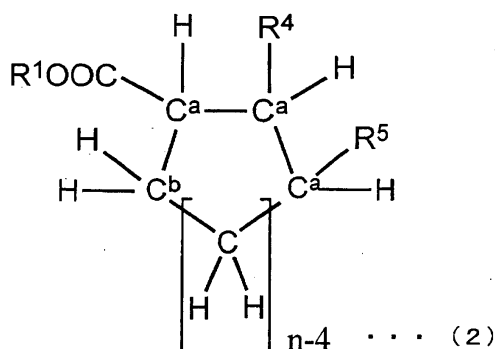
3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3-metil-6-etilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 5 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo,
 3-metil-6-n-propilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo,
 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-hexilo, y
 10 3,6-dietilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-octilo.

Aunque estos compuestos pueden ser producidos mediante el uso de la reacción de Diels-Alder, los compuestos poliénicos como materias primas son relativamente caros, y por lo tanto, el coste de producción de los compuestos anteriores tiende a ser un poco más alto que el de los compuestos donadores de electrones convencionales.

En tales compuestos éster cíclicos (a) que tienen la estructura de diéster anterior, están presentes isómeros tales como la forma cis y la forma trans, y cualquier estructura tiene un efecto que está de acuerdo con el objeto de la invención. Sin embargo, es preferible un compuesto que tiene un mayor contenido de forma trans. En el caso de un compuesto que tiene un mayor contenido de forma trans, tiende a ser más alto no sólo el efecto de ampliación de la distribución de peso molecular, sino también la actividad y la estereorregularidad del polímero resultante. La proporción de la forma trans en el total de la forma cis y la forma trans es preferiblemente no menor de 51%. El límite inferior es más preferiblemente 55%, aún más preferiblemente 60%, con especial preferencia 65%. Por otro lado, el límite superior es preferiblemente 100%, más preferiblemente 90%, aún más preferiblemente 85%, con especial preferencia 79%.

Compuesto éster cíclico (b)

El compuesto éster cíclico (b) tiene diversos grupos éster de ácido carboxílico y está representado por la siguiente fórmula (2).



En la fórmula (2), n es un número entero de 5 a 10, preferiblemente un número entero de 5 a 7, con especial preferencia 6. C^a y C^b son cada uno un átomo de carbono.

Aunque todos los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico son enlaces preferiblemente individuales, se puede reemplazar uno cualquiera de los enlaces sencillos distintos de un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b en el caso en el que R⁵ es un átomo de hidrógeno en el esqueleto cíclico por un doble enlace.

R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente COOR¹ o un átomo de hidrógeno, al menos uno de R⁴ y R⁵ es COOR¹, y R¹ es cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono.

Los diversos R¹ son cada uno independientemente un grupo monovalente hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, aún más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, con especial preferencia de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados incluyen un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo octilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo tetradecilo, un grupo hexadecilo, un grupo octadecilo y un grupo eicosilo. De estos, son preferibles un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo hexilo y un grupo octilo, y son particularmente preferibles un grupo n-butilo y un grupo isobutilo, debido a que es apto para ser preparado un polímero olefínico que tiene una distribución de peso molecular amplia.

Los ejemplos de tales compuestos éster cíclicos (b) incluyen:

- 5 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,
 10 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 15 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 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,
 20 ciclopentano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 ciclopentano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 25 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 cicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 cicloheptano-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 ciclooctano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 30 ciclodecano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 35 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dioctilo,
 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 40 4-ciclohexeno-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-ciclohexeno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 45 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 50 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de didecilo,
 4-ciclohepteno-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 55 4-ciclohepteno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo,
 5-cicloocteno-1,2-dicarboxilato de dietilo, y
 6-ciclodeceno-1,2-dicarboxilato de dietilo.

60 Además, también se pueden mencionar como compuestos preferidos los ésteres de ácidos dicarboxílicos de compuestos diólicos cíclicos correspondientes a los compuestos anteriores. Los ejemplos de tales compuestos incluyen:

 ciclohexil-1,2-diacetato,
 ciclohexil-1,2-dibutanato,

ciclohexil-1,2-dibenzoato, y
ciclohexil-1,2-ditoluato.

5 En tales compuestos que tienen estructura de diéster como anteriormente, están presentes isómeros tales como la forma cis y la forma trans, y cualquier estructura tiene un efecto que está de acuerdo con el objeto de la invención.

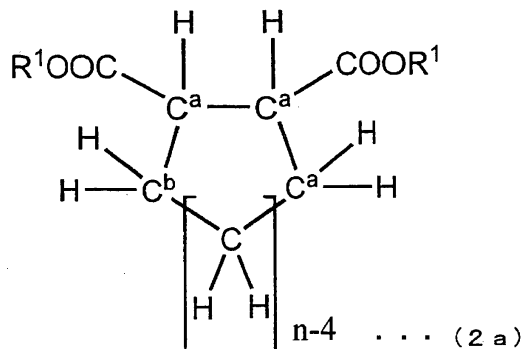
10 La proporción de la forma trans en el total de la forma cis y la forma trans es preferiblemente no menor de 51%. El límite inferior es más preferiblemente 55%, aún más preferiblemente 60%, con especial preferencia 65%. Por otro lado, el límite superior es preferiblemente 100%, más preferiblemente 90%, aún más preferiblemente 85%, con especial preferencia 79%. Aunque la razón no está clara, se supone que las variaciones de los estereoisómeros descritos más adelante están dentro de la región adecuada para la ampliación de la distribución de peso molecular.

15 En particular, el diéster del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, en el que n en la fórmula (2) es 6 tiene una pureza trans del intervalo anterior.

20 Si la pureza trans es menor de 51%, el efecto de ampliación de la distribución del peso molecular, la actividad, la estereoespecificidad, etc. veces llegar a ser insuficiente. Si la pureza trans supera 79%, el efecto de ampliación de la distribución del peso molecular a veces se hace insuficiente. Es decir, cuando la pureza trans está en el intervalo anterior, hay muchas ventajas al hacer el efecto de ampliación de la distribución de peso molecular del polímero resultante y la actividad del catalizador o la alta estereorregularidad del polímero resultante compatibles entre sí a un nivel alto.

25 Como compuestos éster cíclicos (b), son preferibles los compuestos que tienen estructura de diéster de ácido cicloalcano-1,2-dicarboxílico y representados por la siguiente fórmula (2a), y son particularmente preferibles:

30 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,
ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
35 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diheptilo, etc.



40 En la fórmula (2a), R¹ es el mismo que se ha descrito anteriormente (es decir, tiene el mismo significado que en la fórmula (2)), y se puede remplazar un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b) en el esqueleto cíclico por un doble enlace.

De los compuestos anteriores, son más preferibles:

45 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo,
ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dihexilo,
ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diheptilo,
ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dioctilo, y
50 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-2-etilhexilo.

La razón es que no sólo el rendimiento catalítico es excelente, sino que estos compuestos también se pueden preparar de manera relativamente económica mediante la utilización de la reacción de Diels-Alder.

Estos compuestos se pueden usar solos, o se pueden usar combinando dos o más tipos. Adicionalmente, los compuestos éster cíclicos (a) y (b) se pueden usar combinados con el componente catalizador (c), descrito más adelante, dentro de límites no perjudiciales para el objeto de la presente invención.

5 La razón molar de combinación del compuesto éster cíclico (a) con respecto al compuesto éster cíclico (b) (compuesto éster cíclico (a)/(compuesto éster cíclico (a) + compuesto éster cíclico (b)) x 100 (% en moles)) es preferiblemente no menor de 10% en moles. La razón molar de combinación es más preferiblemente no menor de 30% en moles, aún más preferiblemente no menor de 40% en moles, con especial preferencia no menor de 50% en moles. El límite superior es preferiblemente 99% en moles, más preferiblemente 90% en moles, aún más preferiblemente 85% en moles, con especial preferencia 80% en moles.

10 Los compuestos éster cíclicos (a) y (b) se pueden formar durante el curso de la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I). Por ejemplo, al proporcionar una etapa en la que se ponen sustancialmente en contacto anhídridos carboxílicos o dihaluros carboxílicos correspondientes a los compuestos éster cíclicos (a) y (b) con los alcoholes correspondientes, los compuestos éster cíclicos (a) y (b) se pueden incorporar al componente catalizador de titanio sólido.

15 Mediante el procedimiento para la preparación de un polímero olefínico de la invención, se obtiene un polímero que tiene una distribución de peso molecular amplia. Aunque la razón no está clara, se supone una causa tal como la descrita a continuación.

20 Se sabe que la estructura hidrocarbonada cíclica forma varias estereoestructuras tales como forma de silla y la forma de bote. Por otra parte, si la estructura cíclica tiene un sustituyente, se incrementa adicionalmente la variación de la estereoestructura que se puede tomar. Además, si el enlace entre un átomo de carbono al que está unido el grupo éster (grupo COOR¹) y otro átomo de carbono al que está unido el grupo éster (grupo COOR¹) es un enlace sencillo, estando dichos átomos de carbono entre los átomos de carbono para constituir el esqueleto cíclico del compuesto éster cíclico, se amplía la variación de la estereoestructura que se puede adoptar. Tales diversas estereoestructuras que se pueden adoptar conducen a la formación de varios sitios activos sobre el componente catalizador de titanio sólido (I). Como resultado, cuando se lleva a cabo la polimerización de olefinas utilizando el componente catalizador de titanio sólido (I), se pueden preparar a la vez los polímeros olefínicos que tienen diversos pesos moleculares. Es decir, se puede preparar un polímero olefínico que tiene una distribución de peso molecular amplia.

25 En las condiciones de la razón molar de combinación del compuesto éster cíclico (a) en un amplio intervalo, es decir, incluso si el contenido del compuesto éster cíclico (a) en el componente catalizador de titanio sólido es bajo, el componente catalizador de titanio sólido (I) de la invención puede proporcionar un polímero olefínico que tiene una distribución de peso molecular muy amplia. Aunque la razón de este efecto no está clara, los autores de la presente invención han supuesto lo siguiente.

30 Resulta evidente que debido a la presencia del sustituyente R, el compuesto éster cíclico (a) tiene un número extremadamente grande de variaciones de estereoestructuras que se pueden formar, en comparación con el compuesto éster cíclico (b). En este sentido, se cree que la influencia del compuesto éster cíclico (a) en la distribución de peso molecular se convierte en dominante, e incluso si la razón molar de combinación es baja, el compuesto éster cíclico (a) puede proporcionar un polímero olefínico que tiene una distribución de peso molecular muy amplia.

35 Por otro lado, el compuesto éster cíclico (a) y el compuesto éster cíclico (b) tienen una estructura relativamente análoga, y por lo tanto, estos compuestos apenas tienen influencia entre sí con respecto a sus propiedades básicas tales como la actividad y la estereorregularidad. (Si se utilizan compuestos de diferentes estructuras, la actividad, estereorregularidad o similares con frecuencia cambian violentamente, o el efecto de un compuesto con frecuencia se convierte en dominante.)

40 En este sentido, incluso si el contenido del compuesto éster cíclico (a) es bajo, el componente catalizador de titanio sólido (I) de la invención puede proporcionar un polímero olefínico que tiene una distribución de peso molecular extremadamente amplia y alta estereorregularidad con alta actividad.

45 En la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) de la invención, se utilizan un compuesto de magnesio y un compuesto de titanio además de los compuestos éster cíclicos (a) y (b) anteriores.

60 Compuesto de magnesio

Los ejemplos de los compuestos de magnesio incluyen compuestos de magnesio públicamente conocidos, específicamente, haluros de magnesio, tales como cloruro de magnesio y bromuro de magnesio; alcoxilaluros de magnesio, tales como metoxicloruro de magnesio, etoxicloruro de magnesio y fenoxicloruro de

magnesio;
alcoximagnesios, tales como etoximagnesio, isopropoximagnesio, butoximagnesio y 2-etilhexoximagnesio:

5 ariloximagnesios, tales como fenoximagnesio; y
sales de ácidos carboxílicos de magnesio, tales como estearato de magnesio.

Estos compuestos de magnesio se pueden usar solos, o se pueden usar combinando dos o más tipos. Adicionalmente, estos compuestos de magnesio pueden ser compuestos complejos o compuestos dobles con otros metales, o mezclas con otros compuestos metálicos.

10 De los compuestos anteriores, son preferibles los compuestos de magnesio que contienen halógeno, y se emplean preferiblemente haluros de magnesio, en especial cloruro de magnesio. También se emplean preferiblemente alcoximagnesios tales como etoximagnesio. El compuesto de magnesio puede ser el derivado de otra sustancia, p.ej., un compuesto de magnesio obtenido poniendo en contacto un compuesto orgánico de magnesio tal como un reactivo de Grignard con haluro de titanio, haluro de silicio, alcohol halogenado o similares.

Compuesto de titanio

20 El compuesto de titanio es, por ejemplo, un compuesto de titanio tetravalente representado por la fórmula:



en donde R es un grupo hidrocarbonado, X es un átomo de halógeno, y g es un número de $0 \leq g \leq 4$.

25 Más específicamente, se pueden mencionar:

tetrahaluros de titanio, tales como TiCl_4 y TiBr_4 ;
trihaluros de alcoxitanio, tales como $\text{Ti(OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ y $\text{Ti(O-isoC}_4\text{H}_9)_3\text{Br}$;
30 dihaluros de alcoxitanio, tales como $\text{Ti(OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ y $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$;
monohaluros de alcoxitanio, tales como $\text{Ti(OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ y $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$; y
tetraalcoxitanios, tales como $\text{Ti(OCH}_3)_4$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4$ y $\text{Ti(O-2-etilhexilo)}_4$.

35 De éstos, son preferibles los tetrahaluros de titanio, y es particularmente preferible el tetracloruro de titanio. Estos compuestos de titanio se pueden usar solos, o se pueden usar combinando dos o más tipos.

En cuanto a tales compuestos de magnesio y compuestos de titanio anteriores, también son empleables los compuestos descritos, por ejemplo, en el documento de patente 1 y el documento de patente 2 en detalle.

40 Para la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) de la invención, se pueden utilizar los procedimientos conocidos públicamente sin ninguna restricción, excepto que se utilizan los compuestos éster cíclicos (a) y (b). Los ejemplos preferidos de los procedimientos incluyen los siguientes procedimientos (P-1) a (P-4).

45 (P-1) Un procedimiento en donde un aducto sólido que consiste en un compuesto de magnesio y un componente catalizador (c), los compuestos éster cíclicos (a) y (b), y un compuesto de titanio en estado líquido se ponen en contacto entre sí en estado de suspensión en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte.

(P-2) Un procedimiento en el que un aducto sólido que consiste en un compuesto de magnesio y un componente catalizador (c), los compuestos éster cíclicos (a) y (b), y un compuesto de titanio se ponen en contacto entre sí en estado líquido una pluralidad de veces.

50 (P-3) Un procedimiento en el que un aducto sólido que consiste en un compuesto de magnesio y un componente catalizador (c), los compuestos éster cíclicos (a) y (b), y un compuesto de titanio en estado líquido se ponen en contacto entre sí una pluralidad de veces en estado de suspensión en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte.

55 (P-4) Un procedimiento en el que un compuesto de magnesio en estado líquido que consiste en un compuesto de magnesio y un componente catalizador (c), un compuesto de titanio en estado líquido, y los compuestos éster cíclicos (a) y (b) se ponen en contacto entre sí.

La temperatura de reacción en la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) está en el intervalo de, preferiblemente, -30°C a 150°C , más preferiblemente de -25°C a 130°C , aún más preferiblemente -25°C a 120°C .

60 La preparación del componente catalizador de titanio sólido se puede llevar a cabo en presencia de un medio conocido públicamente, cuando sea necesario. Los ejemplos de los medios incluyen hidrocarburos aromáticos que tienen ligera polaridad, tales como tolueno, e hidrocarburos alifáticos conocidos públicamente y e hidrocarburos alicíclicos, tales como heptano, octano, decano y ciclohexano. De éstos, son preferibles los hidrocarburos alifáticos.

Cuando la reacción de polimerización de olefinas se lleva a cabo utilizando el componente catalizador de titanio sólido (1) preparado en las condiciones del intervalo anterior, el efecto de obtención de un polímero que tiene una distribución de alto peso molecular y la actividad del catalizador o la alta estereorregularidad del polímero resultante se pueden hacer compatibles entre sí a un nivel alto.

5 Componente catalizador, (c)
 Como componente catalizador (c) que se utiliza para formar el aducto sólido o el compuesto de magnesio en estado líquido, es preferible un compuesto conocido públicamente capaz de solubilizar el compuesto de magnesio antes
 10 mencionado en el intervalo de temperatura de aproximadamente la temperatura ambiente a 300°C, y por ejemplo, son preferibles alcohol, aldehído, amina, ácido carboxílico y mezclas de los mismos. En cuanto a tales compuestos, también son empleables los compuestos descritos en, por ejemplo, el documento de patente 1 y el documento de patente 2 en detalle.

15 Los ejemplos de los alcoholes que tienen capacidad para solubilizar el compuesto de magnesio incluyen:

alcoholes alifáticos, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, etilenglicol, 2-metilpentanol, 2-
 20 etilbutanol, n-heptanol, n-octanol, 2-etilhexanol, decanol y dodecanol;
 alcoholes alicíclicos, tales como ciclohexanol y metilciclohexanol;
 alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico y alcohol metilbencílico; y
 alcoholes alifáticos que tienen un grupo alcoxi, tales como n-butilcellosolve.

Los ejemplos de los ácidos carboxílicos incluyen ácidos carboxílicos orgánicos que tienen 7 o más átomos de
 25 carbono, tales como ácido caprílico y ácido 2-etilhexanoico. Los ejemplos de los aldehídos incluyen aldehídos que tienen de 7 o más átomos de carbono, tales como aldehído caprílico y aldehído de 2-etilhexilo.

Los ejemplos de las aminas incluyen aminas que tienen 6 o más átomos de carbono, tales como heptilamina, octilamina, nonilamina, laurilamina y 2-etilhexilamina.

30 En cuanto a los componentes catalizadores (c), son preferibles los alcoholes anteriores, y son particularmente preferibles etanol, propanol, butanol, isobutanol, hexanol, 2-etilhexanol, decanol, etc.

Aunque las cantidades del compuesto de magnesio y el componente catalizador (c) utilizados para preparar el
 35 aducto sólido o el compuesto de magnesio en un estado líquido varían dependiendo de los tipos de los mismos, las condiciones de contacto, etc., el compuesto de magnesio se utiliza en una cantidad de 0,1 a 20 moles/litro, preferiblemente 0,5 a 5 moles/litro, basándose en el volumen unitario del componente catalizador (c). Adicionalmente, es también utilizable combinado un medio inerte para el catalizador sólido (c), cuando sea necesario. Los ejemplos preferidos de los medios incluyen compuestos hidrocarbonados conocidos públicamente,
 40 tales como heptano, octano y decano.

La razón de composición entre el magnesio en el aducto sólido resultante o el compuesto de magnesio en estado
 líquido y el componente catalizador (c) varía dependiendo de los compuestos utilizados y no puede definirse
 45 indiscriminadamente, pero la cantidad del componente catalizador (c) preferiblemente es no menor de 2,0 moles, más preferiblemente no menor de 2,2 moles, aún más preferiblemente no menor de 2,3 moles, con especial preferencia no menor de 2,4 moles, pero no mayor de 5 moles, basándose en 1 mol de magnesio en el compuesto de magnesio.

Se puede considerar que tales compuestos éster cíclicos (a) y (b) y el componente catalizador (c) como antes
 50 pertenecen a un componente denominado donador de electrones por un experto en la técnica. Se sabe que el componente donador de electrones presenta un efecto de mejora de la estereorregularidad del polímero resultante, un efecto de control de la distribución de la composición del copolímero resultante, un efecto coagulante de control de la forma de las partículas o del diámetro de partícula de una partícula de catalizador, etc., con mantenimiento de alta actividad del catalizador.

55 Se cree que el compuesto éster cíclico (a), exhibe adicionalmente un efecto de control de una distribución de peso molecular debido a que el propio compuesto éster cíclico (a) es un donador de electrones.

En el componente catalizador de titanio sólido (I) de la invención, se desea que la razón de halógeno/titanio por
 60 átomo (a saber, número de moles de átomos de halógeno/número de moles de átomos de titanio) esté en el intervalo de 2 a 100, preferiblemente 4-90;

se desea que cada una de la razón de compuesto éster cíclico (a)/titanio por mol (es decir, el número de moles de
 compuesto éster cíclico (a)/número de moles de átomos de titanio) y la razón de compuesto éster cíclico (b)/átomos
 de titanio por mol (es decir, número de moles de compuesto éster cíclico (b)/número de moles de átomos de titanio)
 estén cada una en el intervalo de 0,01 a 100, preferiblemente de 0,2 a 10; y

se desea que la razón de componente catalizador (c)/átomos de titanio por mol esté en el intervalo de 0 a 100, preferiblemente de 0 a 10.

5 Con respecto a una razón preferida de compuesto éster cíclico (a) con respecto al compuesto éster cíclico (b), el límite inferior del valor (% en mol) de $100 \times \text{compuesto éster cíclico (a)} / (\text{compuesto éster cíclico (a)} + \text{compuesto éster cíclico (b)})$ es de 10% en moles, preferiblemente 30% en moles, más preferiblemente 40% en moles, con especial preferencia 50% en moles, y el límite superior de la misma es 99% en moles, preferiblemente 90% en moles, más preferiblemente 85% en moles, con especial preferencia 80% en moles.

10 Se desea que la razón de magnesio/titanio por átomo (a saber, número de moles de átomos de magnesio/número de moles de átomos de titanio) esté en el intervalo de 2 a 100, preferiblemente de 4 a 50.

15 El contenido de un componente que puede estar contenido, además de los compuestos éster cíclicos (a) y (b), por ejemplo, el componente catalizador (c), es preferiblemente no mayor de 20% en peso, más preferiblemente no mayor de 10% en peso, basándose en 100% en peso de los compuestos éster cíclicos (a) y (b).

20 Como condiciones más detalladas para la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I), se utilizan preferiblemente las condiciones descritas, por ejemplo, en el documento EP585869A1 (Patente Europea Kokai Núm. 0585869) y el documento de patente 2, excepto que se utilizan los compuestos éster cíclicos (a) y (b).

Catalizador de polimerización de olefinas

El catalizador de polimerización de olefinas de la invención comprende:

25 el componente catalizador de titanio sólido (I) mencionado anteriormente de la invención, y un componente catalizador de compuesto organometálico (II) que contiene un elemento metálico seleccionado del grupo 1, el grupo 2 y el grupo 13 de la tabla periódica.

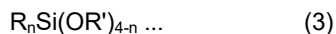
30 Componente catalizador de compuesto organometálico (II)

Como componente catalizador de compuesto organometálico (II), es empleable un compuesto que contiene el metal del grupo 13, tal como un compuesto de organoaluminio, un compuesto complejo alquilado de metal del grupo 1 y aluminio, o un compuesto organometálico de metal del grupo 2. De tales compuestos, es preferible el compuesto de organoaluminio.

35 Los ejemplos preferidos de los componentes catalizadores de compuesto organometálico (II) incluyen componentes catalizadores de compuesto organometálico descritos en la bibliografía conocida públicamente, tal como el documento EP585869A1 anteriormente mencionado .

40 Donador de electrones (III)

El catalizador de polimerización de olefinas de la invención puede contener el donador de electrones (III) anteriormente descrito junto con el componente catalizador de compuesto organometálico (II), cuando sea necesario. El donador de electrones (III) es preferiblemente un compuesto orgánico de silicio. El compuesto orgánico de silicio es, por ejemplo, un compuesto representado por la siguiente fórmula (3).

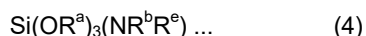


50 en donde R y R' son cada uno un grupo hidrocarbonado, y n es un número entero de $0 < n < 4$.

Los ejemplos de los compuestos de organosilicio representados por la fórmula (3), que se pueden utilizar en la invención, incluyen diisopropildimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butilmetildietoxisilano, t-amilmetildietoxisilano, dicrohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, t-butiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, 2-metilciclopentiltrimetoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, dicrohexildimetoxisilano, dicrohexildietoxisilano, triciclopentilmetoxisilano, dicrohexilmetilmetoxisilano, dicrohexilmetilmetoxisilano, y dicrohexilmetilmetoxisilano.

60 De estos, se emplean preferiblemente viniltrietoxisilano, difenildimetoxisilano, dicrohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano y dicrohexilmetildimetoxisilano.

Un compuesto de silano representado por la siguiente fórmula (4), que se describe en la Publicación Internacional Núm. 2004/016662, es también un ejemplo preferido del compuesto de organosilicio.



5 En la fórmula (4), R^a es un grupo hidrocarbonado de 1 a 6 átomos de carbono. Como R^a , se puede mencionar un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado de 1 a 6 átomos de carbono o similares, y es particularmente preferible un grupo hidrocarbonado de 2 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de tales grupos hidrocarbonados incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo ciclopentilo, un grupo n-hexilo y un grupo ciclohexilo. De éstos, es particularmente preferible un grupo etilo.

10 En la fórmula (4), R^b es un grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono o hidrógeno. Como R^b , se pueden mencionar un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado de 1 a 12 átomos de carbono, hidrógeno o similares. Los ejemplos de R^b incluyen un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo ciclopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo ciclohexilo y un grupo octilo. De éstos, es particularmente preferible un grupo etilo.

15 En la fórmula (4), R^c es un grupo hidrocarbonado de 1 a 12 átomos de carbono o hidrógeno. Como R^c , se pueden mencionar un grupo hidrocarbonado alifático saturado o insaturado de 1 a 12 átomos de carbono, hidrógeno o similares. Los ejemplos de tales grupos hidrocarbonados incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo ciclopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo ciclohexilo y un grupo octilo. De éstos, es particularmente preferible un grupo etilo.

20 Los ejemplos de los compuestos representados por la fórmula (4) incluyen:

25 dimetilaminotrietoxisilano,
 dietilaminotrietoxisilano,
 dietilaminotrimetoxisilano,
 dietilaminotrietoxisilano,
 30 dietilaminotri-n-propoxisilano,
 di-n-propilaminotrietoxisilano,
 metil-n-propilaminotrietoxisilano,
 t-butilaminotrietoxisilano,
 etil-n-propilaminotrietoxisilano,
 35 etilisopropilaminotrietoxisilano, y
 metiletilaminotrietoxisilano.

Otro ejemplo del compuesto de organosilicio es un compuesto representado por la siguiente fórmula (5).



40 En la fórmula (5), RN es un grupo amino cíclico. El grupo amino cíclico es, por ejemplo, un grupo perhidroquinolino, un grupo perhidroisoquinolino, un grupo 1,2,3,4-tetrahidroquinolino, un grupo 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolino o un grupo octametiliminino.

45 Los ejemplos de los compuestos representados por la fórmula (5) incluyen:

50 (perhidroquinolino)trietoxisilano,
 (perhidroisoquinolino)trietoxisilano,
 (1,2,3,4-tetrahidroquinolino)trietoxisilano,
 (1,2,3,4-tetrahidroisoquinolino)trietoxisilano, y
 octametiliminotrietoxisilano.

55 Estos compuestos orgánicos de silicio se pueden utilizar combinando dos o más tipos.

Un ejemplo preferido de otro compuesto útil como donador de electrones (III) es un compuesto poliéter que es un compuesto que tiene dos o más conexiones éter a través de un éster del ácido carboxílico aromático y/o diversos átomos de carbono.

60 De tales compuestos de poliéter, son preferibles 1,3-diéteres, y son particularmente preferibles 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano; 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano y 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano.

Estos compuestos se pueden utilizar solos o combinando dos o más tipos.

El catalizador de polimerización de olefinas de la invención puede contener adicionalmente otros componentes útiles para la polimerización de olefinas además de los componentes anteriores, cuando sea necesario. Los ejemplos de los otros componentes incluyen un portador tal como sílice, un agente antiestático, un coagulante de partículas y un estabilizador de almacenamiento.

5 Procedimiento para preparar un polímero olefínico

10 El procedimiento para preparar un polímero olefínico de acuerdo con la invención comprende llevar a cabo la polimerización de olefinas utilizando el catalizador de polimerización de olefinas de la invención. En la presente invención, el significado de "polimerización" incluye a veces no sólo homopolimerización sino también copolimerización tal como copolimerización al azar o copolimerización en bloque.

15 En el procedimiento para la preparación de un polímero olefínico de la invención, también es posible llevar a cabo la polimerización en presencia de un catalizador prepolimerizado que se obtiene por medio de prepolimerización de una α -olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas de la invención. Esta prepolimerización se lleva a cabo mediante prepolimerización de una α -olefina en una cantidad de 0,1 a 1000 g, preferiblemente de 0,3 a 500 g, con especial preferencia de 1 a 200 g, basándose en 1 g del catalizador de polimerización de olefinas.

20 En la prepolimerización, se puede emplear un catalizador que tiene una concentración mayor que la concentración de catalizador en el sistema de la polimerización.

25 Se desea que la concentración del componente catalizador de titanio sólido (I) en la prepolimerización esté en el intervalo de usualmente aproximadamente 0,001 a 200 mmoles, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 50 mmoles, con especial preferencia 0,1 a 20 mmoles, en términos de átomo de titanio, basándose en 1 litro del medio líquido.

30 La cantidad del componente catalizador de compuesto organometálico (II) en la prepolimerización sólo tiene que ser una cantidad tal que un se forma polímero de 0,1 a 1000 g, preferiblemente de 0,3 a 500 g, basándose en 1 g del componente catalizador de titanio sólido (I), y se desea que la cantidad del mismo esté en el intervalo de usualmente aproximadamente 0,1 a 300 moles, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 100 moles, con especial preferencia de 1 a 50 moles, basándose en 1 mol de átomos de titanio en el componente catalizador de titanio sólido (I).

35 En la prepolimerización, también se puede utilizar el donador de electrones (III) anteriormente mencionado, cuando sea necesario, y en este caso, el donador de electrones se utiliza en una cantidad de 0,1 a 50 moles, preferiblemente de 0,5 a 30 moles, más preferiblemente de 1 a 10 moles, basándose en 1 mol de átomos de titanio en el componente catalizador de titanio sólido (I).

40 La prepolimerización puede llevarse a cabo mediante la adición de una olefina y los componentes catalizadores a un medio hidrocarbonado inerte, y se puede llevar a cabo bajo condiciones suaves.

Ejemplos de los medios hidrocarbonados inertes utilizado en este caso incluyen:

45 hidrocarburos alifáticos, tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno;
hidrocarburos alicíclicos, tales como cicloheptano, cicloheptano, metilcicloheptano, 4-cicloheptano, 4-cicloheptano y metil-4-cicloheptano;
hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y xileno;
50 hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de etileno y clorobenceno, y mezclas de estos hidrocarburos.

De los medios hidrocarbonados inertes anteriores, se emplean con especial preferencia hidrocarburos alifáticos. En el caso de utilizar el medio hidrocarbonado inerte, la prepolimerización se lleva a cabo preferiblemente mediante un procedimiento por lotes.

55 Por otro lado, la prepolimerización se puede llevar a cabo mediante el uso de una olefina como disolvente, o la prepolimerización puede llevarse a cabo sustancialmente en ausencia de disolvente. En este caso, la prepolimerización se lleva a cabo preferiblemente de forma continua.

60 La olefina utilizada en la prepolimerización puede ser la misma que, o diferente de, una olefina utilizada en la polimerización descrita posteriormente, y en concreto, la olefina es deseablemente propileno.

Se desea que la temperatura en la prepolimerización esté en el intervalo de usualmente aproximadamente -20 a +100°C, preferiblemente de aproximadamente -20 a +80°C, más preferiblemente de 0 a +40°C.

A continuación, se describe la polimerización que se lleva a cabo después de la prepolimerización anterior o sin llevar a cabo la prepolimerización.

Los ejemplos de olefinas empleables (es decir, que se van a polimerizar) en la polimerización incluyen α -olefinas de 3 a 20 átomos de carbono, específicamente, olefinas de cadena lineal, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno, y olefinas ramificadas, tales como 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno y 3-metil-1-buteno. De estas, son preferibles propileno, 1-buteno, 1-penteno y 4-metil-1-penteno. Desde el punto de vista de que las cualidades de un polímero que tiene una distribución de peso molecular amplia sean aptas en una resina de alta rigidez, son particularmente preferibles propileno, 1-buteno y 4-metil-1-penteno.

Junto con estas α -olefinas, también son empleables etileno, compuestos vinílicos aromáticos, tales como estireno y alilbenceno, y compuestos vinílicos alicíclicos, tales como vinilciclohexano y vinilcicloheptano. Además, junto con el etileno y las α -olefinas, también se pueden emplear como materias primas de polimerización compuestos que tienen muchos enlaces insaturados, por ejemplo, dienos (dienes conjugados y dienos no conjugados), tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, tetraciclododeceno, isopreno y butadieno. Estos compuestos se pueden usar solos, o se pueden usar combinando dos o más tipos. (El etileno u olefina anterior, que se puede utilizar junto con la " α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono", también se conoce en adelante como "otra olefina").

De las otras olefinas, son preferibles etileno o un compuesto vinílico aromático. Además, se pueden utilizar combinadas otras olefinas tales como etileno, siempre que la cantidad de la misma sea una cantidad pequeña, por ejemplo, no más de 10% en peso, preferiblemente no más de 5% en peso, en 100% en peso de la cantidad total de las olefinas.

En la presente invención, la prepolimerización y la polimerización se pueden llevar a cabo por medio de cualquiera de un procedimiento de polimerización en masa, un procedimiento de polimerización en fase líquida, tal como polimerización en solución o polimerización en suspensión, y un procedimiento de polimerización en fase de vapor.

Cuando la polimerización adopta un modo de reacción de polimerización en suspensión, se puede utilizar como disolvente de reacción el hidrocarburo inerte que se utiliza en la prepolimerización antes mencionada, o se puede utilizar como disolvente de reacción una olefina que es un líquido a la temperatura de reacción.

En la polimerización en el procedimiento para la preparación de un polímero de la invención, el componente catalizador de titanio sólido (I) se utiliza en una cantidad de por lo general aproximadamente 0,0001 a 0,5 mmoles, preferiblemente de aproximadamente 0,005 a 0,1 mmoles, en términos de átomos de titanio, basándose en 1 litro del volumen de polimerización. El componente catalizador de compuesto organometálico (II) se utiliza en una cantidad de usualmente aproximadamente 1 a 2000 moles, preferiblemente de aproximadamente 5 a 500 moles, basándose en 1 mol de átomo de titanio en el componente catalizador de prepolimerización en el sistema de polimerización. Cuando se utiliza el donador de electrones (III), la cantidad del mismo está en el intervalo de 0,001 a 50 moles, preferiblemente de 0,01 a 30 moles, con especial preferencia de 0,05 a 20 moles, basándose en 1 mol del componente catalizador de compuesto organometálico (II).

Si la polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, se puede controlar el peso molecular del polímero resultante, y se obtiene un polímero que tiene un alto índice de fluidez.

En la polimerización en la invención, la temperatura para la polimerización de una olefina está en el intervalo de usualmente aproximadamente 20 a 200°C, preferiblemente de aproximadamente 30 a 100°C, más preferiblemente de 50 a 90°C. La presión está en el intervalo de usualmente la presión atmosférica a 100 kgf/cm² (9,8 MPa), preferiblemente de aproximadamente 2 a 50 kgf/cm² (0,20 a 4,9 MPa). En el procedimiento para preparar un polímero de la invención, la polimerización se puede llevar a cabo mediante cualquiera de un procedimiento discontinuo, un procedimiento semi-continuo y un procedimiento continuo. Adicionalmente, la polimerización se puede llevar a cabo en dos o más etapas diferentes en condiciones de reacción. Cuando se lleva a cabo dicha polimerización de múltiples etapas, se hace posible ampliar adicionalmente la distribución del peso molecular del polímero olefínico.

El polímero olefínico obtenido de este modo puede ser cualquiera de un homopolímero, un copolímero al azar y un copolímero en bloque.

Cuando la polimerización de una olefina, particularmente la polimerización de propileno, se lleva a cabo mediante el uso de tal catalizador de polimerización de olefina como antes, se obtiene un polímero basado en propileno de alta estereorregularidad con un contenido en componente insoluble en decano de no menos de 70%, preferiblemente no menos de 85%, con especial preferencia no menos de 90%,.

De acuerdo con el procedimiento para preparar un polímero olefínico de la invención, adicionalmente, se puede

obtener una poliolefina, en particular polipropileno, que tiene una distribución de peso molecular amplia incluso si no se realiza la polimerización de múltiples etapas, pero se lleva a cabo polimerización de unas pocas etapas tal como polimerización de una sola etapa. El procedimiento para preparar un polímero olefínico de la invención está caracterizado porque se obtiene con frecuencia un polímero olefínico cuya razón de componente de alto peso molecular es más alta y cuya razón de componente de bajo peso molecular (denominándose dicho componente de bajo peso molecular concretamente "componente adherente") es más baja que las de un polímero olefínico convencional que tiene un índice de fluidez equivalente. Estas características pueden ser confirmadas por medición de cromatografía de penetración en gel descrita más adelante (GPC), y se puede obtener un polímero cuyo valor M_w/M_n y valor de M_z/M_w son ambos altos.

El polipropileno obtenido mediante el uso de un componente catalizador de titanio sólido convencional que contiene magnesio, titanio, halógeno y un donador de electrones generalmente tiene un valor de M_w/M_n de no más de 5 y un valor de M_z/M_w de menos de 4 en la región de MFR de 1 a 10 g/10 min, determinándose dicho valor de M_w/M_n y valor de M_z/M_w por medición GPC y siendo indicaciones de la distribución del peso molecular. Sin embargo, cuando se utiliza el procedimiento para preparar un polímero olefínico de la invención, se puede obtener un polímero olefínico que tiene un valor de M_w/M_n de 6 a 30, preferiblemente de 7 a 20, en las mismas condiciones de polimerización que antes. Adicionalmente, se puede obtener un polímero olefínico que tiene un valor de M_z/M_w de preferiblemente 4 a 15, más preferiblemente de 4,5 a 10. De acuerdo con el procedimiento para preparar un polímero olefínico de la invención, con frecuencia se obtiene un polímero que tiene un alto valor de M_z/M_w . El límite superior del valor de M_z/M_n es preferiblemente 300, más preferiblemente 250, con especial preferencia 200. De acuerdo con el procedimiento para preparar la resina de polipropileno, con frecuencia se obtiene un polímero que tiene un alto valor de M_z/M_w y un alto valor de M_z/M_n .

Los expertos en la técnica consideran como una cuestión de sentido común que el polipropileno que tiene un alto valor de M_w/M_n tenga una moldeabilidad y una rigidez excelentes. Por otro lado, un alto valor de M_z/M_w indica que el contenido de un componente de alto peso molecular es alto, y se espera que el polipropileno resultante tenga una alta resistencia en estado fundido y una excelente moldeabilidad.

Cuando se utiliza el procedimiento para preparar un polímero olefínico de la invención, se puede obtener un polímero que tiene una distribución de peso molecular amplia incluso si no se lleva a cabo la polimerización de múltiples etapas. Por lo tanto, existe una posibilidad de que el aparato de producción de polímero se puede hacer más simple. Además, cuando se aplica la polimerización de múltiples etapas convencional, se espera que se pueda obtener un polímero que tenga una resistencia en estado fundido y una capacidad de moldeo excelentes.

En cuanto a otros métodos para obtener un polímero que tiene una distribución de peso molecular amplia, existe un método para disolver/mezclar polímeros de diferentes pesos moleculares y un método para amasarlos en estado fundido. Sin embargo, los polímeros obtenidos por medio de estos métodos tienen a veces una mejora insuficiente de la resistencia y moldeabilidad en estado fundido teniendo en cuenta las operaciones relativamente complicadas. La razón es presumiblemente que los polímeros de diferentes pesos moleculares son poco miscibles entre sí básicamente. Por otra parte, se espera que el polímero obtenido por medio del procedimiento para preparar un polímero olefínico de la invención tenga una alta resistencia en estado fundido y excelente moldeabilidad debido a que los polímeros que tienen diferentes pesos moleculares de un intervalo extremadamente amplio se mezclan a nivel de catalizador, a saber nanonivel.

Además, el procedimiento para la preparación de un polímero olefínico de la invención está caracterizado porque se obtiene un polímero olefínico que tiene estereorregularidad controlada. Estas características pueden ser confirmadas por el hecho de que se puede obtener un polímero olefínico que contiene una pequeña cantidad de un componente soluble en decano.

50 Ejemplos

La presente invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos, pero debe interpretarse que la invención no está en modo alguno limitada a esos ejemplos.

55 En los siguientes ejemplos, la gravedad específica aparente, el índice de fluidez, la cantidad de componente soluble (-insoluble) en decano, la distribución de peso molecular, etc., se midieron por medio de los siguientes métodos.

(1) Densidad aparente (BD)

60 La densidad aparente se midió de acuerdo con JIS K-6721.

(2) Índice de fluidez (MFR)

El índice de fluidez se midió de acuerdo con ASTM D1238E, y la temperatura de medición se ajustó a 230°C.

(3) Cantidad de componente soluble (-insoluble) en decano

En un recipiente de medición de vidrio, aproximadamente se colocaron 3 g de un polímero de propileno (el peso se midió hasta la unidad de 10^{-4} g, y este peso está representado por "b" (gramo(s)) en las siguientes fórmulas), 500 ml de decano y una pequeña cantidad de un estabilizador térmico soluble en decano, y con agitación mediante un agitador, se calentaron a 150°C durante un período de 2 horas en una atmósfera de nitrógeno para disolver el polímero de propileno. La solución resultante se mantuvo a 150°C durante 2 horas y después se enfrió lentamente hasta 23°C durante un período de 8 horas. El líquido resultante que contenía un precipitado del polímero de propileno se filtró a presión reducida a través de un filtro de vidrio de la norma 25G-4 fabricado por Iwata Glass Co., Ltd. Después, se retiraron 100 ml de un producto filtrado y se secó a vacío para obtener una parte de un componente soluble en decano. El peso del componente soluble en decano se midió hasta la unidad de 10^{-4} g, y este peso se representa por "a" (gramo(s)) en las siguientes fórmulas. Después de esta operación, la cantidad del componente soluble en decano se determinó mediante la siguiente fórmula.

$$\text{Contenido del componente soluble en decano} = 100 \times (500 \times a)/(100b)$$

$$\text{Contenido del componente insoluble en decano} = 100 - 100 \times (500 \times a)/(100b)$$

(4) Distribución de peso molecular

Cromatógrafo líquido: ALC/GPC 150-C modelo plus (refractómetro diferencial de tipo detector integrado) fabricado por Waters Corporation
 Columna: Se conectaron en serie dos de GMH6-HT (disponible de Tosoh Corporation) y dos de GMH6-HTL (disponible de Tosoh Corporation).
 Medio de la fase móvil: o-diclorobenceno
 Velocidad de flujo: 1,0 ml/min
 Temperatura de medición: 140°C

Método para la preparación de la curva de calibración: Se utilizaron muestras de poliestireno normalizadas.

Concentración de la muestra: 0,10% (w/w)
 Cantidad de solución de la muestra: 500 μl

La medición se llevó a cabo en las condiciones anteriores, y el cromatograma resultante se analizó mediante un método conocido públicamente para calcular un valor de M_w/M_n y un valor de M_z/M_w . El tiempo de medición por muestra fue de 60 minutos.

Ejemplo 1

Preparación del componente catalizador de titanio sólido ($\alpha 1$)

Un aparato de agitación de alta velocidad que tenía un volumen interno de 2 litros (fabricado por Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd.) se purgó a fondo con nitrógeno, y a continuación en este aparato, se colocaron 700 ml de decano purificado, 10 g de cloruro de magnesio disponible comercialmente, 24,2 g de etanol y 3 g de Rheodol SP-S20 (nombre comercial, diestearato de sorbitán, disponible de Kao Corporation). Agitando esta suspensión, se elevó la temperatura del sistema, y a 120°C , la suspensión se agitó a 800 rpm durante 30 minutos. Posteriormente, agitando la suspensión a alta velocidad de manera que no se formó un precipitado, la suspensión se transfirió a un matraz de vidrio de 2 litros (equipado con un agitador) que contenía 1 litro de decano purificado previamente enfriado a -10°C , mediante el uso de un tubo de Teflón (marca registrada) que tenía un diámetro interior de 5 mm. El sólido formado por la transferencia del líquido se separó mediante filtración y se lavó suficientemente con n-heptano purificado para obtener un aducto sólido en el que se coordinaron 2,8 moles de etanol basándose en 1 mol de cloruro de magnesio.

Una suspensión en decano de 23 mmoles (en términos de átomos de magnesio) del aducto sólido anterior se introdujo en la cantidad total en 100 ml de tetracloruro de titanio mantenido a -20°C , con agitación, para obtener un líquido mixto. El líquido mixto se calentó a 80°C durante un período de 5 horas. Cuando se alcanzó una temperatura de 80°C , se añadió 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans, DMCHIBU) en una cantidad de 0,14 moles basándose en 1 mol de átomos de magnesio del aducto sólido, y se elevó la temperatura hasta 120°C durante un período de 40 minutos. Cuando se alcanzó una temperatura de 120°C , se añadió adicionalmente ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans) en una cantidad de 0,035 moles basándose en 1 mol de átomos de magnesio del aducto sólido. Agitando la mezcla, la temperatura se mantuvo a 120°C durante 90 minutos para llevar a cabo la reacción.

Después de que se completó la reacción de 90 minutos, se recogió una parte sólida mediante filtración en caliente, y esta parte sólida se resuspendió en 100 ml de tetracloruro de titanio. Después de eso, se elevó la temperatura, y

cuando se alcanzó una temperatura de 130°C, la suspensión se mantuvo durante 45 minutos con agitación, para llevar a cabo la reacción. Después de que se completó la reacción de 45 minutos, se recogió una parte sólida por filtración en caliente de nuevo, y la parte sólida se lavó suficientemente con decano a 100°C y heptano hasta que no se detectó un compuesto de titanio liberado en el líquido de lavado.

5 El componente catalizador de titanio sólido (α_1) preparado a través de las operaciones anteriores se almacenó en forma de una suspensión decano, y una parte de la suspensión se secó con el fin de examinar la composición catalítica.

10 Polimerización

En un polimerizador que tenía un volumen interno de 2 litros, se colocaron a temperatura ambiente 500 g de propileno y 1N litro de hidrógeno, a continuación, se añadieron 0,5 mmoles de trietilaluminio, 0,1 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano y 0,004 mmoles (en términos de átomos de titanio) del componente catalizador de sólido de titanio (α_1), y el interior del polimerizador se calentó rápidamente hasta 70°C. Después de llevar a cabo la polimerización a 70°C durante 1 hora, la reacción se terminó mediante el uso de una pequeña cantidad de metanol, y el polimerizador se purgó de propileno. Las partículas de polímero resultantes se secaron al vacío durante la noche a 80°C.

20 La actividad de catalizador, y el MFR, la cantidad de componente insoluble en decano, la gravedad específica aparente y la distribución del peso molecular (M_w/M_n , M_z/M_w) del polímero resultante se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo 2

25 Preparación del componente catalizador de titanio sólido (α_2)

Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (α_2) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,13 moles de diisobutilo 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxílico (mezcla de la forma cis y la forma trans) y 0,04 moles de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans).

30 Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (α_2) en lugar del componente catalizador de titanio sólido (α_1). Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo 3

40 Preparación del componente catalizador de titanio sólido (α_3)

Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (α_3) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,12 moles de 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans) y 0,06 moles de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans).

45 Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (α_3). Los resultados se exponen en la Tabla 1.

50 Ejemplo 4

Preparación del componente catalizador de titanio sólido (α_4)

55 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (α_4) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,09 moles de 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans) y 0,09 moles de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans).

Polimerización

60 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (α_4). Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

Síntesis de componente catalizador de titanio sólido (β 1)

5 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 1) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,175 moles de 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans), y no se añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans).

Polimerización

10 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 1). Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

Síntesis de componente catalizador de titanio sólido (β 2)

15 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 2) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,175 moles de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans) a 80°C en lugar de 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans), pero no se añadió el ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo a 120°C.

20 Polimerización

25 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 2). Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Preparación del componente catalizador de titanio sólido (β 3)

30 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 3) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,13 moles de 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans), y se añadieron 0,04 moles de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans).

35 Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 3). Los resultados se exponen en la Tabla 1.

40 Ejemplo Comparativo 4

Preparación del componente catalizador de titanio sólido (β 4)

45 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 4) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,12 moles de 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de (mezcla de la forma cis y la forma trans), y se añadieron 0,06 moles de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans).

50 Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 4). Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

55 Preparación del componente catalizador de titanio sólido (β 5)

60 Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 5) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,13 moles de 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans), y se añadieron 0,04 moles de ftalato de diisobutilo en lugar de ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans).

Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 5). Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 6

5

Preparación del componente catalizador de titanio sólido (β 6)

Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 6) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,15 moles de ftalato de diisobutilo en lugar de 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans), y no se añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans).

10

Polimerización

15 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 6). Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 7

20

Preparación del componente catalizador de titanio sólido (β 7)

Se obtuvo un componente catalizador de titanio sólido (β 7) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,15 moles de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano en lugar de 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans), y no se añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans).

25

Polimerización

30 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (β 7). Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Ejemplo 5

35

Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido (α 4), y se utilizó dicitlopentildimetoxisilano en lugar de ciclohexilmetildimetoxisilano. Los resultados se exponen en la Tabla 2.

40

Ejemplo 6

Preparación del componente catalizador de titanio sólido (α 5)

45 Se sometieron a una reacción térmica 75 g de cloruro de magnesio anhidro, 280,3 g de decano y 308,3 g de alcohol 2-etilhexilo a 130°C durante 3 horas para proporcionar una solución homogénea, a continuación, a esta solución se le añadieron 17,7 g de benzoato de etilo, y se agitaron adicionalmente y se mezclaron a 130°C durante 1 hora.

La solución homogénea así obtenida se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación la cantidad total de 38 ml de esta solución homogénea se añadió gota a gota a 100 ml de tetracloruro de titanio mantenido a -24°C, durante un período de 45 minutos con agitación a una velocidad de revolución de 200 rpm. Una vez completada la adición, la temperatura del líquido mixto se elevó a 80°C durante un período de 4,6 horas, y cuando la temperatura llegó a ser 80°C, a la mezcla líquida se le añadió 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans) en una cantidad de 0,0875 veces en moles la cantidad de átomos de Mg. La temperatura se elevó de nuevo, y cuando se alcanzó una temperatura de 120°C, se añadió ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo en una cantidad de 0,0625 veces en moles la cantidad de átomos de Mg. A continuación, la mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 35 minutos. Una vez completada la reacción, se recogió una porción sólida mediante filtración en caliente, y esta porción sólida se resuspendió en 100 ml de tetracloruro de titanio, seguido de la realización de la reacción térmica de nuevo a 120°C durante 35 minutos. Una vez completada la reacción, se recogió una porción sólida mediante filtración en caliente de nuevo, y la porción sólida se lavó suficientemente con decano a 100°C y hexano hasta que no se detectó un compuesto de titanio liberado en el líquido de lavado. El componente catalizador de titanio sólido (α 5) preparado a través de las operaciones anteriores se almacenó en forma de una suspensión en decano, y una porción de la suspensión se secó con el fin de examinar la composición catalítica. El componente catalizador de titanio sólido (α 5) tenía la composición de 3,0% en masa de titanio, 18% en masa de magnesio, 8,6% en masa de 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, 4,2% en masa de ciclohexano-1,2-dicarboxilato

60

de diisobutilo y 0,6% en masa de un residuo de alcohol 2-etilhexilo.

Polimerización

5 En un polimerizador que tenía un volumen interno de 2 litros, se colocaron 500 g de propileno y 1 N litros de hidrógeno a temperatura ambiente, a continuación, se añadieron 0,5 mmoles de trietilaluminio, 0,1 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano y 0,004 mmoles (en términos de átomos de titanio) del componente catalizador sólido de titanio ($\alpha 5$), y el interior del polimerizador se calentó rápidamente hasta 70°C. Después de realizar la polimerización a 70°C durante 1 hora, la reacción se terminó mediante el uso de una pequeña cantidad de metanol, y el polimerizador se purgó de propileno. Las partículas de polímero resultantes se secaron al vacío durante la noche a 80°C. La actividad, el MFR, la cantidad de componente insoluble en decano, la gravedad específica aparente y la distribución del peso molecular (Mw/Mn, Mz/Mw) se exponen en la Tabla 2.

Ejemplo 7

15 Polimerización

La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto que se utilizó dicitlopentildimetoxisilano en lugar de ciclohexilmetildimetoxisilano. Los resultados se exponen en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 8

Polimerización

25 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\beta 2$) y dicitlopentildimetoxisilano en lugar de ciclohexilmetildimetoxisilano. Los resultados se exponen en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 9

30 Preparación del componente catalizador de titanio sólido ($\beta 9$)

Se sometieron a una reacción térmica 75 g de cloruro de magnesio anhidro, 280,3 g de decano y 308,3 g de alcohol 2-etilhexilo a 130°C durante 3 horas para proporcionar una solución homogénea, a continuación, a esta solución se le añadieron 17,7 g de benzoato de etilo, y se agitaron adicionalmente y se mezclaron a 130°C durante 1 hora.

La solución homogénea así obtenida se enfrió a temperatura ambiente, y a continuación la cantidad total de 38 ml de esta solución homogénea se añadió gota a gota a 100 ml de tetracloruro de titanio mantenido a -24°C, durante un período de 45 minutos agitando a una velocidad de revolución de 200 rpm. Una vez completada la adición, la temperatura del líquido mixto se elevó a 80°C durante un período de 4,6 horas, y cuando la temperatura llegó a ser 80°C, a esta mezcla líquida se añadió 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (mezcla de la forma cis y la forma trans) en una cantidad de 0,15 veces en moles la cantidad de átomos de Mg. La temperatura se elevó de nuevo, y cuando se alcanzó una temperatura de 120°C, se mantuvo esta temperatura durante 35 minutos. Una vez completada la reacción, se recogió una porción sólida mediante filtración en caliente, y esta porción sólida se resuspendió en 100 ml de tetracloruro de titanio, seguido de la realización de la reacción térmica de nuevo a 120°C durante 35 minutos. Una vez completada la reacción, se recogió una porción sólida mediante filtración en caliente de nuevo, y la porción sólida se lavó suficientemente con decano a 100°C y hexano hasta que no se detectó un compuesto de titanio liberado en el líquido de lavado. El componente catalizador de titanio sólido ($\beta 9$) preparado a través de las operaciones anteriores se almacenó en forma de una suspensión en decano, y una porción de la suspensión se secó con el fin de examinar la composición catalítica. El componente catalizador de titanio sólido ($\beta 9$) tenía la composición de 2,8% en masa de titanio, 17% en masa de magnesio, 11,5% en masa de 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo y 0,6% en masa de un residuo de alcohol 2-etilhexílico.

Polimerización

55 En un polimerizador tenía un volumen interno de 2 litros, 500 g de propileno y 1 N litros de hidrógeno se colocaron a temperatura ambiente, a continuación, se añadieron 0,5 mmoles de trietilaluminio, 0,1 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano y 0,004 mmoles (en términos de átomos de titanio) del componente catalizador de titanio sólido ($\beta 9$), y el interior del polimerizador se calentó rápidamente hasta 70°C. Después de llevar a cabo la polimerización a 70°C durante 1 hora, la reacción se terminó mediante el uso de una pequeña cantidad de metanol, y el polimerizador se purgó de propileno. Las partículas de polímero resultantes se secaron a vacío durante la noche a 80°C. La actividad, el MFR, la cantidad de componente insoluble en decano, la gravedad específica aparente y la distribución de peso molecular (Mw/Mn, Mz/Mw) se exponen en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 10

Polimerización

- 5 La polimerización de propileno se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 9, excepto que se utilizó el componente catalizador de titanio sólido ($\beta 9$), y se utilizó dicitopentildimetoxisilano en lugar de ciclohexilmetildimetoxisilano. Los resultados se exponen en la Tabla 2.

Tabla 1

	Donador de electrones (% en moles)				Actividad Kg-PP/g-cat.	BD g/ml	MFR g/10 min	Cantidad de componente insoluble C10 % en peso	Mw/Mn	Mz/Mw
	(a)	(b)	Ftalato	1,3-Diéter						
Ej. 1	80	20	-	-	34,2	0,46	2,4	98,1	14,6	10,8
Ej. 2	75	25	-	-	35,5	0,49	2,1	98,2	14,4	9,8
Ej. 3	67	33	-	-	36,2	0,49	2,4	98,2	14,0	8,7
Ej. 4	50	50	-	-	34,6	0,50	2,3	98,0	14,5	7,5
Ej. Comp. 1	100	0	-	-	32,7	0,48	2,9	98,0	13,4	12,6
Ej. Comp. 2	0	100	-	-	25,0	0,47	7,0	96,7	9,4	4,5
Ej. Comp. 3	75	-	-	25	38,0	0,47	3,6	98,7	9,5	7,7
Ej. Comp. 4	67	-	-	33	40,7	0,49	4,4	98,7	9,1	7,2
Ej. Comp. 5	75	-	25	-	32,0	0,49	3,3	98,2	11,6	10,2
Ej. Comp. 6	0	-	100	-	32,5	0,49	4,0	98,5	5,8	3,8
Ej. Comp. 7	0	-	-	100	46,6	0,49	8,5	98,5	5,1	3,2

(a): 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo (DMCHIBU)
 (b): ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo Ftalato: ftalato de disobutilo
 1,3-Diéter: 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano

10

Tabla 2

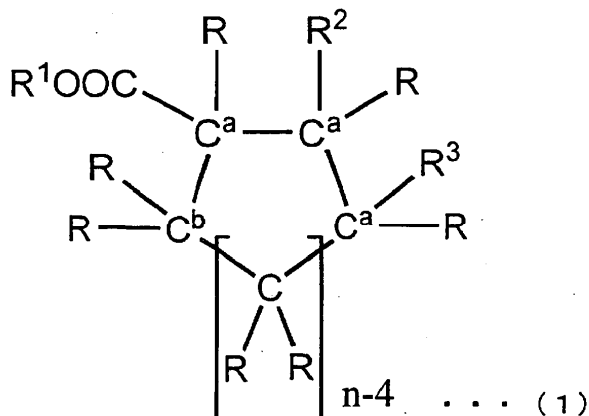
	Componente catalizador de titanio sólido	Donador de electrones (III)	Actividad	BD	MFR	Cantidad de componente insoluble C10	Mw/Mn	Mz/Mw
			kg-PP/g- Cat.	g/ml	g/10 min	% en peso		
Ej. 4	$\alpha 4$	CMMS	34,6	0,50	2,3	98,0	14,5	7,5
Ej. 5		DCPMS	34,6	0,47	1,2	98,5	-	-
Ej. 6	$\alpha 5$	CMMS	36,1	0,42	5,8	98,0	14,4	9,3

	Componente catalizador de titanio sólido	Donador de electrones (III)	Actividad	BD	MFR	Cantidad de componente insoluble C10	Mw/Mn	Mz/Mw
			kg-PP/g-Cat.	g/ml	g/10 min	% en peso		
Ej. 7		DCPMS	37,7	0,43	1,5	98,5	14,7	10,6
Ej. Comp. 1	β 2	CMMS	32,7	0,48	2,9	98,0	13,4	12,6
Ej. Comp. 8		DCPMS	34,3	0,48	3,6	98,1	14,6	13,0
Ej. Comp. 9	β 9	CMMS	28,5	0,42	3,0	97,7	13,9	8,9
Ej. Comp. 10		DCPMS	31,5	0,44	1,5	97,8	-	-
CMMS: ciclohexilmetildimetoxisilano DCPMS: dicitlopentildimetoxisilano								

En la Fig. 1, se muestra una relación entre la proporción de DMCHIBU añadido y el valor de Mw/Mn.

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalizador de titanio sólido (I) que comprende titanio, magnesio, halógeno, un compuesto éster cíclico (a) representado por la siguiente fórmula (1) y un compuesto éster cíclico (b) representado por la siguiente fórmula (2);



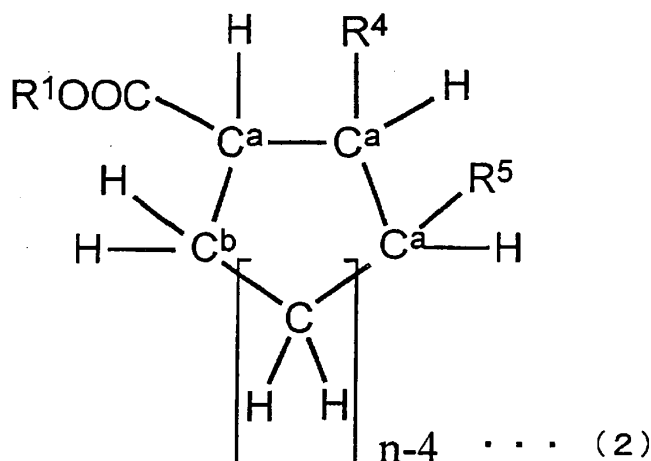
en donde n es un número entero de 5 a 10,

R² y R³ son cada uno independientemente COOR¹ o R, al menos uno de R² y R³ es COOR¹, y se puede reemplazar un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a, y un enlace C^a-C^b en el caso en el que R³ es R) en el esqueleto cíclico por un doble enlace,

R¹ es cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono,

los diversos R son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, pero al menos un R no es un átomo de hidrógeno, y

en un esqueleto del anillo formado por la unión de los diversos R entre sí puede estar contenido un doble enlace, y cuando dos o más C^a a cada uno de los cuales está unido COOR¹ están contenidos en el esqueleto del anillo, el número de átomos de carbono para constituir el esqueleto del anillo es de 5 a 10;



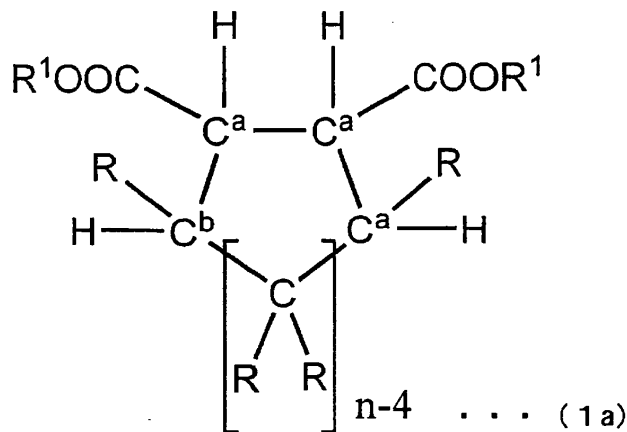
en donde n es un número entero de 5 a 10, y

R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente COOR¹ o un átomo de hidrógeno, al menos uno de R⁴ y R⁵ es COOR¹, R¹ es cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono, y se puede reemplazar un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a, y un enlace C^a-C^b en el caso en el que R⁵ es R) en el esqueleto cíclico por un doble enlace.

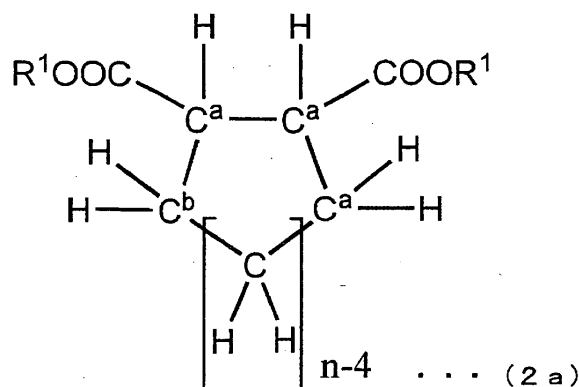
2. El componente catalizador de titanio sólido (I) como se reivindica en la reivindicación 1, en donde en las fórmulas (1) y (2), todos los enlaces entre los átomos de carbono en el esqueleto cíclico son enlaces sencillos.

3. El componente catalizador de titanio sólido (I) como se reivindica en la reivindicación 1, en donde en las fórmulas (1) y (2), n es 6.

4. El componente catalizador de titanio sólido (I) como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el compuesto éster cíclico (a) está representado por la siguiente fórmula (1a) y el compuesto éster cíclico (b) está representado por la siguiente fórmula (2a);



en donde n es un número entero de 5 a 10,
 un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b) en el esqueleto cíclico se puede reemplazar por un doble enlace,
 R¹ es cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono,
 los diversos R son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio, y pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, pero al menos un R no es un átomo de hidrógeno, y
 en un esqueleto del anillo formado por unión de los diversos R entre sí puede estar contenido un doble enlace, y cuando dos o más C^a a cada uno de los cuales está unido COOR¹ están contenidos en el esqueleto del anillo, el número de átomos de carbono para constituir el esqueleto del anillo es de 5 a 10;



en donde n es un número entero de 5 a 10, y
 R¹ es cada uno independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente de 1 a 20 átomos de carbono, y
 un enlace sencillo (excepto un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b) en el esqueleto cíclico se puede reemplazar por un doble enlace,

5. Un catalizador de polimerización de olefinas que comprende:

el componente catalizador de titanio sólido (I) de la reivindicación 1, y
 un compuesto organometálico (II) que contiene un átomo de metal seleccionado del grupo 1, el grupo 2 y el grupo 13 de la tabla periódica.

6. El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende adicionalmente un

donador de electrones (III).

7. Un procedimiento de polimerización de olefinas que comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas de la reivindicación 5 o 6.

5

[Fig. 1]

