

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 868**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2013 PCT/JP2013/075687**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14050809**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2013 E 13842095 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2902418**

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

30 Prioridad:

28.09.2012 JP 2012215725

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

26.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOSAKA MOTOKI;
UMEBAYASHI HIDETOSHI y
SUGANO TOSHIHIKO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 660 868 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas, catalizador de polimerización de olefinas y método para producir un polímero de olefinas

Campo técnico

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

Técnica anterior

- 10 Se ha usado un componente de catalizador sólido que incluye magnesio, titanio, un donante de electrones internos y un halógeno como componentes esenciales en la polimerización de olefinas (por ejemplo, propileno). Se ha propuesto un número de métodos que polimerizan olefinas o copolimerizan olefinas en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que incluye un componente de catalizador sólido, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organosilicio.

- 15 Por ejemplo, el Documento de Patente 1 (JP-A-55-149307) divulga un componente de catalizador sólido para la polimerización de etileno que se obtiene poniendo en contacto dióxido de magnesio y un alcohol en una cantidad igual o mayor de 0,1 veces en moles con respecto al dióxido de magnesio, uno con el otro, para llevar a cabo una reacción.

Documentos de la técnica relacionada

Documento de patente

Documento de patente 1: JP-A-55-149307

Sumario de la invención

Problema técnico

- 25 No obstante, cuando se polimerizan olefinas usando un catalizador de polimerización que incluye el componente de catalizador sólido divulgado en el Documento de Patente 1, ya que el componente de catalizador sólido tiene un elevado contenido de polvo fino, y tiene lugar la ruptura de las partículas durante la polimerización debido al calor de reacción, se incluye una gran cantidad de polvo fino en el polímero resultante, y el proceso se ve impedido debido a la obstrucción de la tubería que sucede cuando se transfiere el polímero, por ejemplo.

- 30 Se ha deseado un catalizador de polimerización que produzca un polímero de olefina que tenga un bajo contenido de polvo fino (tamaño de partícula: menor de 75 μm), un bajo contenido de polvo grueso (tamaño de partícula: mayor de 2800 μm) y una distribución estrecha de tamaño de partícula, con elevado rendimiento, con el fin de garantizar una polimerización suave de la olefina.

- 35 Cuando se polimeriza una olefina usando un catalizador de polimerización que incluye el componente de catalizador sólido divulgado en el Documento de patente 1, el polímero resultante incluye un disolvente orgánico que se usa como medio de dispersión cuando se produce el componente de catalizador sólido, y un compuesto orgánico volátil (en lo sucesivo denominado de forma apropiada como "VOC") tal como un monómero de olefina. Dicho compuesto orgánico volátil (VOC) puede volatilizarse cuando se retira el gas del recipiente de reacción, retirando el polímero resultante, y transfiriendo el polímero a un sistema de pos-tratamiento, y se puede liberar a un sistema de circulación de gas inerte o a la atmósfera.

- 40 La cantidad de compuesto orgánico volátil (VOC) a liberar a la atmósfera se puede reducir por medio de calentamiento del recipiente de reacción en el que se produce el compuesto orgánico volátil (VOC), volatizando y retirando el compuesto orgánico volátil (VOC) del recipiente de reacción por adelantado, y retirando posteriormente el polímero resultante, por ejemplo. No obstante, cuando el polímero resultante es un copolímero de propileno-etileno, se puede producir el sangrado de un componente de caucho incluido en las partículas de polímero a partir de las mismas, cuando se calienta el recipiente de reacción, y la fluidez del copolímero se ve deteriorada debido a la adhesividad.

- 45 A la vista de la situación anterior, un objetivo de la invención es proporcionar un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas que haga posible polimerizar una olefina con elevada actividad de polimerización cuando se usa para un catalizador de polimerización de olefinas, y producir un polímero de olefina que tenga un bajo contenido de polvo fino, un bajo contenido de polvo grueso, y un bajo contenido de compuesto orgánico volátil (VOC), con elevado rendimiento, un catalizador de polimerización de olefinas que utilice un componente de
50 catalizador sólido y un método de producción de un polímero de olefina.

Solución al problema

Los inventores de la invención llevaron a cabo amplios estudios con el fin de solucionar el problema técnico anterior. Como resultado de ello, los inventores descubrieron que el problema técnico anterior se puede solucionar por medio de un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas que se produce por medio de suspensión (a) de un dialcoximagnesio, y (b) al menos un alcohol seleccionado entre etanol, n-propanol, n-butanol, isopropanol, isobutanol y t-butanol, en un disolvente orgánico inerte, de forma que la cantidad del alcohol sea de 0,5 a 1,5 partes en masa basado en 100 partes en masa de dialcoximagnesio, para preparar una suspensión, y poner en contacto (c) un donante de electrones interno y (d) un compuesto de haluro de titanio con la suspensión. Este descubrimiento condujo a completar la invención.

10 Diversos aspectos de la invención proporcionan lo siguiente.

(1) Un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas que se produce por medio de suspensión (a) de un dialcoximagnesio, y (b) al menos un alcohol seleccionado entre etanol, n-propanol, n-butanol, isopropanol, isobutanol y t-butanol, en un disolvente orgánico inerte de forma que la cantidad total del alcohol sea de 0,5 a 1,5 partes en masa, basado en 100 partes en masa del dialcoximagnesio, para preparar una suspensión, y poner en contacto (c) un donante de electrones internos y (d) un compuesto de haluro de titanio con la suspensión.

15 (2) Un catalizador de polimerización de olefinas que incluye:

(2) Un catalizador de polimerización de olefinas que incluye:

(α) el componente de catalizador sólido de acuerdo con (1) (en lo sucesivo se puede denominar como "componente (α) de catalizador sólido");

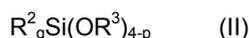
20 (β) un compuesto de organoaluminio representado por medio de la siguiente fórmula general (I) (en lo sucesivo se puede denominar como "compuesto de organoaluminio (β)"),



25 en la que R^1 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^1 sean bien idénticos o bien diferentes, cuando está presente una pluralidad de R^1 , Q es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, con la condición de que una pluralidad de Q sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de Q, y p es un número real que cumple $0 < p \leq 3$; y

(γ) un compuesto donante de electrones externos (en lo sucesivo se puede denominar "compuesto (γ) donante de electrones externos").

30 (3) El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con (2), en el que el compuesto (γ) donante de electrones es uno o más compuestos seleccionados entre un compuesto de organosilicio representado por medio de la fórmula general siguiente (II) y un compuesto de organosilano representado por medio de la siguiente fórmula general (III),



35 en la que R^2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^2 sea idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R^2 , R^3 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^3 sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R^3 , y q es un número entero de 0 a 3,



45 en la que R^4 y R^5 son átomos de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que R^4 y R^5 que forman el grupo $R^4 R^5 N$ sean idénticos o diferentes, y opcionalmente se unan uno a otro para formar un anillo, y una pluralidad de grupos $R^4 R^5 N$ sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de $R^4 R^5 N$, R^6 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^6 sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R^6 , y s es un número entero de

1 a 3.

(4) El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con (3), en el que el compuesto (y) donante de electrones externos es feniltrimetoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, n-butiltrietoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, ciclohexiltrietoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilciclopentildimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, t-butilmetilbis(etilamino)silano, dicitrohexilbis(etilamino)silano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, dietilaminotrimetoxisilano o dietilaminotrietoxisilano.

(5) El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con (2), en el que el compuesto (y) donante de electrones externos es uno o más compuestos seleccionados entre un compuesto de diéter representado por medio de la fórmula general siguiente (IV),



en la que R⁸ y R⁹ son un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilamino que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo de dialquilamino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R⁸ y R⁹ sea idénticos o diferentes, y opcionalmente se unan uno a otro para formar un anillo, y R⁷ y R¹⁰ sean un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R⁷ y R¹⁰ sean idénticos o diferentes.

(6) El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con (5), en el que el compuesto de diéter es 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano o 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

(7) Un método de producción de un polímero de olefina que incluye polimerizar una olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con uno cualquiera de (2) a (6).

Efectos ventajosos de la invención

Los aspectos de la invención pueden proporcionar, de este modo, un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas que haga posible polimerizar una olefina con elevada actividad de polimerización cuando se usa para un catalizador de polimerización de olefinas, y producir un polímero de olefina que tenga un bajo contenido de polvo fino, un bajo contenido de polvo grueso, y un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC), con elevado rendimiento, un catalizador de polimerización de olefinas que utiliza el componente de catalizador sólido, y un método para producir un polímero de olefina.

Descripción de las realizaciones

A continuación, se describe un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas (en lo sucesivo denominado de forma apropiada "componente de catalizador sólido") de acuerdo con una realización de la invención.

El componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención se produce por medio de suspensión (a) de un dialcoximagnesio, y (b) al menos un alcohol seleccionado entre etanol, n-propanol, n-butanol, isopropanol, isobutanol y t-butanol, en un disolvente orgánico inerte para que la cantidad total del alcohol sea de 0,5 a 1,5 partes en masa, basado en 100 partes en masa de dialcoximagnesio, para preparar una suspensión, y poner en contacto (c) un donante de electrones internos y (d) un compuesto de haluro de titanio con la suspensión.

El componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención se caracteriza por producirse (especificarse) por medio del método de producción específico anterior. El método de producción que produce el componente de catalizador sólido de acuerdo con la realización de la invención se describe con detalle a continuación.

Se prefiere un dialcoximagnesio representado por medio de la siguiente fórmula general (V) como dialcoximagnesio (a) usado para producir el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención.



en la que R¹¹ es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo isopropilo, o un grupo

isobutilo, con la condición de que dos R¹¹ sean idénticos o diferentes.

Los ejemplos específicos de dialcoximagnesio (a) incluyen dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, metoxietoximagnesio, etoxipropoximagnesio y etoxibutoximagnesio. Entre estos, se prefieren metoxietoximagnesio, dietoximagnesio, etoxipropoximagnesio y dipropoximagnesio, y se prefiere más dietoximagnesio.

5 Estos dialcoximagnesios se pueden usar solos o en combinación.

Estos dialcoximagnesios se pueden preparar por medio de reacción de metal de magnesio con un alcohol en presencia de un halógeno, o un compuesto metálico que contiene halógeno, por ejemplo.

El dialcoximagnesio (a) normalmente está en forma de gránulos o polvo. En particular, preferentemente, se puede usar un dialcoximagnesio que tiene forma esférica, forma elíptica o forma de tipo patata, como dialcoximagnesio (a).

10 Es preferible que el dialcoximagnesio (a) tenga un valor medio (esfericidad) de la relación (l/w) de diámetro (l) del eje mayor con respecto a diámetro (w) del eje menor de 2 o menos, más preferentemente, de 1 a 2, y aún más preferentemente de 1 a 1,5.

15 Cuando se usa un dialcoximagnesio que tiene forma esférica, forma elíptica o forma de patata como dialcoximagnesio (a), el polvo polimérico resultante tiene una forma de partícula mejor y una distribución más estrecha de tamaño de partícula, y es posible mejorar de forma sencilla la capacidad de manipulación del polvo polimérico durante la polimerización.

Es preferible que el dialcoximagnesio (a) usado para producir el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención tenga un tamaño de partícula de 10 a 100 μm , más preferentemente de 10 a 70 μm , y aún más preferentemente de 20 a 60 μm .

20 Cuando el tamaño medio de partícula de dialcoximagnesio (a) se encuentra dentro del intervalo anterior, es posible mejorar la fluidez del componente de catalizador sólido resultante.

25 Es preferible que el dialcoximagnesio (a) usado para producir el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención tenga un contenido bajo de partículas finas y un contenido bajo de partículas gruesas, y tenga una distribución estrecha de tamaño de partícula. Específicamente, es preferible que el dialcoximagnesio (a) tenga una distribución de tamaño de partícula acumulada volumétrica (distribución de tamaño de partícula estadística en volumen) en la que el contenido de partículas que tiene un tamaño de partícula de 5 μm o menos es de un 20 % o menos, y más preferentemente de un 10 % o menos, y el contenido de partículas que tienen un tamaño de partícula de más de 100 μm es de un 20 % o menos, y más preferentemente de un 10 % o menos.

30 Nótese que las expresiones "tamaño de partícula" y "distribución de tamaño de partícula" usadas en la presente memoria, en conexión con dialcoximagnesio (a) respectivamente, hacen referencia al tamaño de partícula acumulado volumétrico y a la distribución de tamaño de partícula acumulado volumétrico (tamaño de partícula estadístico en volumen y distribución de tamaño de partícula estadístico en volumen) determinado sometiendo el dialcoximagnesio (a) que se dispersa de manera uniforme en etanol anhidro a una medición automática en modo normal (de 0,12 a 704 μm , 100 ch) en atmósfera de nitrógeno usando un analizador de tamaño de partícula de difracción/dispersión láser ("MICROTAC HRA 9320x100" fabricado por Nikkiso Co., Ltd.) y la expresión "tamaño medio de partícula" usada en la presente memoria en conexión con el dialcoximagnesio (a) hace referencia al tamaño de partícula (D50) a un 50 % en la distribución de tamaño de partícula acumulado volumétrico que se determina como se ha descrito con anterioridad.

35 40 Es preferible que el dialcoximagnesio (a) usado para producir el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención tenga un área superficial específica de 10 m^2/g o más, más preferentemente de 10 a 50 m^2/g , y aún más preferentemente de 10 a 30 m^2/g .

Cuando el área superficial específica de dialcoximagnesio (a) es de 10 m^2/g o más, es posible controlar de forma sencilla la reactividad del componente de catalizador sólido resultante.

45 Nótese que la expresión "área superficial específica" usada en la presente memoria en conexión con dialcoximagnesio (a) se refiere al área superficial específica de una muestra (que se ha secado a 50 °C durante 2 horas a vacío) medida por medio de un método BET (medición automática) en presencia de un gas mixto de nitrógeno y helio usando un analizador "Analizador Automático de Área Superficial HM modelo 1230" (fabricado por Mountech).

50 Es preferible que el dialcoximagnesio (a) usado para producir el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención tenga una densidad aparente de 0,1 a 0,6 g/ml, más preferentemente de 0,2 a 0,6 g/ml, aún más preferentemente de 0,2 a 0,5 g/ml, y aún más preferentemente de 0,2 a 0,4 g/ml.

Cuando la densidad aparente del dialcoximagnesio (a) se encuentra dentro del intervalo anterior, las partículas de dialcoximagnesio (a) tienen un volumen de poros moderado y un tamaño de poro moderado. Por tanto, se puede preparar un catalizador de forma suave, y la reacción de polimerización uniforme transcurre de forma sencilla

cuando se usa el catalizador resultante para la polimerización. En particular, cuando se somete el propileno y etileno a copolimerización de bloques, se mantiene el componente de caucho de forma sencilla dentro de las partículas del dialcoximagnesio (a).

5 Se puede preparar el dialcoximagnesio (a) usando un método conocido. Por ejemplo, se puede preparar el dialcoximagnesio (a) usando el método divulgado en los documentos JP-A-58-41832, JP-A-62-51633, JP-A-3-74341, JP-A-4-368391 O JP-A-8-73388.

Cuando se produce el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención, el dialcoximagnesio (a) y al menos un alcohol (b) seleccionado entre etanol, n-propanol, n-butanol, isopropanol, isobutanol y t-butanol se suspenden en un disolvente orgánico inerte.

10 El alcohol es preferentemente al menos un compuesto seleccionado entre etanol, isopropanol, isobutanol y t-butanol.

El alcohol (b) se suspende en el disolvente orgánico inerte de forma que la cantidad total de alcohol (b) sea de 0,5 a 1,5 partes en masa basado en 100 partes en masa de dialcoximagnesio (a). Es preferible suspender el alcohol (b) en el disolvente orgánico inerte de forma que la cantidad total de alcohol (b) sea de 0,7 a 1,5 partes en masa, basado en 100 partes en masa del dialcoximagnesio (a). Es más preferible suspender el alcohol (b) en el disolvente orgánico inerte para que la cantidad total de alcohol (b) sea de 1,0 a 1,5 partes en masa basado en 100 partes en masa de dialcoximagnesio (a). Es más preferible suspender el alcohol (b) en el disolvente orgánico inerte de forma que la cantidad total del alcohol (b) sea de 1,0 a 1,3 partes en masa, basado en 100 partes en masa del dialcoximagnesio (a).

20 Cuando el alcohol (b) se suspende de forma que la cantidad total del alcohol (b), basado en 100 partes en masa del dialcoximagnesio (a) se encuentre dentro del intervalo anterior, es posible proporcionar un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas que posibilite la polimerización de una olefina con elevada actividad de polimerización, y produzca un polímero de olefina que tenga un bajo contenido de polvo fino, y bajo contenido de polvo grueso y un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC), con elevado rendimiento.

25 Nótese que una muestra de dialcoximagnesio puede incluir una pequeña cantidad de un alcohol seleccionado entre etanol, n-propanol, n-butanol, isopropanol, isobutanol y t-butanol junto con el dialcoximagnesio (a). Cuando se usa dicha muestra de dialcoximagnesio, el dialcoximagnesio (a) y el alcohol (b) se suspenden en el disolvente orgánico inerte de forma que la cantidad total del alcohol incluida en la muestra y el alcohol (b) que se añade por separado se encuentre dentro del intervalo anterior.

30 Es preferible un compuesto de hidrocarburo como disolvente orgánico inerte usado para preparar la suspensión de dialcoximagnesio (a) y el alcohol (b) cuando se produce el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención. Los ejemplos específicos del compuesto de hidrocarburo incluyen un compuesto de hidrocarburo alifático tal como hexano, heptano, decano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano y 2,2-dimetilhexano, un compuesto de hidrocarburo alicíclico tal como ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano, un compuesto de hidrocarburo aromático tal como tolueno, xileno y etilbenceno.

35 Entre estos, se prefieren compuestos de hidrocarburo que tengan un punto de ebullición de 70 a 150 °C, y se prefieren más heptano, decano, tolueno y xileno.

40 La cantidad de disolvente orgánico inerte en la cual se suspenden el dialcoximagnesio (a) y el alcohol (b) no está particularmente limitada. El disolvente orgánico inerte se usa preferentemente en una cantidad de 1 a 100 ml, más preferentemente de 1 a 50 ml, aún más preferentemente de 3 a 50 ml, y todavía más preferentemente de 3 a 10 ml, por g de dialcoximagnesio (a). Cuando la cantidad de disolvente orgánico inerte se encuentra dentro del intervalo anterior, es posible reducir la viscosidad de la suspensión.

45 El dialcoximagnesio (a), el alcohol (b) y el disolvente orgánico inerte se pueden poner en contacto uno con otro en un orden arbitrario cuando se prepara la suspensión que incluye el dialcoximagnesio (a) y el alcohol (b). Por ejemplo (i) el dialcoximagnesio (a) y el alcohol (b) se pueden poner en contacto uno con el otro, y se puede poner en contacto la mezcla con el disolvente orgánico inerte, (ii) el dialcoximagnesio (a) y el disolvente orgánico inerte se pueden poner en contacto uno con el otro, y se puede poner en contacto la mezcla con el alcohol (b), o (iii) el alcohol (b) y el disolvente orgánico inerte se pueden poner en contacto uno con el otro, y se puede poner en contacto la mezcla con el dialcoximagnesio (a).

50 Es preferible emplear el orden de contacto (ii) o (iii) debido a que el alcohol (b) puede ponerse en contacto de manera uniforme con el dialcoximagnesio (a).

55 La temperatura empleada cuando se prepara la suspensión no está particularmente limitada. Es preferible poner en contacto el dialcoximagnesio (a), el alcohol (b) y el disolvente inorgánico inerte, unos con otros, a una temperatura igual o menor que el punto de ebullición del alcohol (b) y el punto de ebullición del disolvente inorgánico inerte con el fin de evitar la vaporización no deseada del alcohol (b) y el disolvente orgánico inerte. Es preferible poner en contacto el dialcoximagnesio (a), el alcohol (b) y el disolvente orgánico inerte, unos con otros, a 50 °C o menos, ya que se puede evitar la ruptura y el deterioro de las partículas de dialcoximagnesio (a).

Es preferible mantener la suspensión resultante a 20 °C o menos.

El componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la presente invención se produce por medio de suspensión del dialcoximagnesio (a) y el alcohol (b) en un disolvente orgánico inerte, y poniendo en contacto el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) con la suspensión.

- 5 Ejemplos de donante de electrones internos (c) usado para producir el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención incluyen compuestos conocidos que se usan para producir el componente de catalizador sólido. Por ejemplo, el donante de electrones interno (c) puede ser uno o más compuestos seleccionados entre un anhídrido de ácido, un haluro de ácido, un compuesto de diéter, una amida de ácido, un nitrilo, un compuesto de carbonato de éter, un éster (por ejemplo, un compuesto de éster de ácido monocarboxílico y un compuesto de éster de ácido dicarboxílico), un compuesto orgánico que incluye un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno.

Los ejemplos de compuestos que son preferibles como donante de electrones internos (c) incluyen un compuesto de diéter, un compuesto de carbonato y un compuesto de éster de ácido dicarboxílico.

- 15 Los ejemplos de compuesto de diéter que se puede usar como donante de electrones internos (c) incluyen 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano y 9,9-bis(metoxi)fluoreno.

Los ejemplos de compuesto de carbonato de éter incluyen carbonato de (2-etoxietil) metilo, carbonato de (2-etoxietil) etilo y carbonato de (2-etoxietil) fenilo.

- 20 Los ejemplos de éster incluyen un diéster de ácido maleico, un diéster de ácido malónico, un diéster de ácido malónico con sustitución de alquilo, un diéster de ácido malónico con sustitución de halógeno, un diéster de ácido dialquilmalónico tal como etilciclopentilmalonato de dimetilo, etilciclopentilmalonato de dietilo, diisobutilmalonato de dimetilo, diisobutilmalonato de dietilo, un diéster de ácido bencilidenmalónico tal como bencilidenmalonato de dimetilo y bencilidenmalonato de dietilo, un diéster de ácido succínico, un diéster de ácido succínico con sustitución de alquilo, un diéster de ácido succínico con sustitución de halógeno, un éster de ácido cicloalcanodicarboxílico, un diéster de ácido cicloalquenocarboxílico y un diéster de ácido dicarboxílico aromático.

- 30 Los ejemplos de éster de ácido cicloalcanodicarboxílico preferido incluyen un compuesto que tiene una estructura de diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico, tal como ciclohexanodicarboxilato de di-n-butilo, ciclohexanodicarboxilato de diisobutilo, ciclohexanodicarboxilato de dihexilo, ciclohexanodicarboxilato de diheptilo, ciclohexanodicarboxilato de dioctilo, ciclohexanodicarboxilato de di-2-etilhexilo, ciclopentanodicarboxilato de diisobutilo, ciclopentanodicarboxilato de diheptilo, cicloheptanodicarboxilato de diisobutilo y cicloheptanodicarboxilato de diheptilo.

Los ejemplos de diéster de ácido cicloalquenocarboxílico incluyen tetrahidroftalato de dietilo, tetrahidroftalato de dipropilo, tetrahidroftalato de diisopropilo, tetrahidroftalato de dibutilo y tetrahidroftalato de diisobutilo.

- 35 Los ejemplos de diéster de ácido dicarboxílico aromático incluyen un diéster de ácido ftálico, un diéster de ácido ftálico con sustitución de alquilo y un diéster de ácido ftálico con sustitución de halógeno.

Los ejemplos específicos de diéster de ácido dicarboxílico aromático incluyen ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de etil-n-propilo, ftalato de etilisopropilo, ftalato de etil-n-butil y ftalato de etilisobutilo.

- 40 El compuesto de haluro de titanio (d) usado para producir el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención puede ser uno o más compuestos seleccionados entre haluro de titanio y un haluro de alcoxítitanio.

Los ejemplos de haluro de titanio incluyen un tetrahaluro de titanio tal como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio.

- 45 Los ejemplos de haluro de alcoxítitanio incluyen tricloruro de metoxítitanio, tricloruro de etoxítitanio, tricloruro de propoxítitanio, tricloruro de n-butoxítitanio, dicloruro de dimetoxítitanio, dicloruro de dietoxítitanio, dicloruro de dipropoxítitanio, dicloruro de di-n-butoxítitanio, cloruro de trimetoxítitanio, cloruro de trietoxítitanio, cloruro de tripropoxítitanio y cloruro de tri-n-butoxítitanio.

- 50 El componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención puede incluir además (e) un polisiloxano.

El polisiloxano (e) es un polímero que incluye un enlace de siloxano (enlace -Si-O-Si-) en la cadena principal, y también se denomina "aceite de silicona". El polisiloxano (e) puede ser un polisiloxano de tipo cadena, parcialmente hidrogenado, cíclico o modificado.

Los ejemplos de polisiloxanos de tipo cadena incluyen dimetilpolisiloxano y metilfenilpolisiloxano.

5 Los ejemplos de polisiloxano parcialmente hidrogenado incluyen metil hidrógeno polisiloxano que tiene un grado de hidrogenación de un 10 a un 80 %. Los ejemplos de polisiloxano cíclico incluyen hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, 2,4,6-trimetilciclotrisiloxano y 2,4,6,8-tetrametilciclotetrasiloxano.

Los ejemplos de polisiloxano modificado incluyen un dimetilsiloxano con sustitución de grupo de ácido graso superior, un dimetilsiloxano con sustitución de grupo epoxi y un dimetilsiloxano con sustitución de grupo polioxilquileno.

10 Entre estos, se prefieren decametilciclopentasiloxano y dimetilpolisiloxano y se prefiere de forma particular decametilciclopentasiloxano.

Es preferible que el polisiloxano (e) sea líquido o viscoso a temperatura ambiente. Es preferible que el polisiloxano (e) tenga una viscosidad a 25 °C de 0,02 a 100 cm²/s (de 2 a 10.000 cSt), más preferentemente de 0,02 a 5 cm²/s (de 2 a 500 cSt), y aún más preferentemente de 0,03 a 5 cm²/s (de 3 a 500 cSt).

15 Cuando el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención incluye el polisiloxano (e), se puede mejorar la estereo-regularidad o la cristalinidad de un polímero obtenido usando un catalizador de polimerización de olefinas que incluye el componente de catalizador de sólido. También es posible reducir el contenido de partículas finas en el polímero resultante.

20 El polisiloxano (e) se puede poner en contacto con la suspensión junto con el donante de electrones internos (c) o el compuesto de haluro de titanio (d), o se puede poner en contacto con la suspensión por separado del donante de electrones internos (c) o el compuesto de haluro de titanio (d).

El componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención se produce poniendo en contacto el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) con la suspensión obtenida por medio de suspensión del dialcoximagnesio (a) y el alcohol (b) en el disolvente orgánico inerte.

25 Es preferible poner en contacto el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) con la suspensión con agitación en un recipiente equipado con un agitador que contenga una atmósfera de gas inerte a partir de la cual se ha retirado el agua. El rendimiento del componente de catalizador sólido se puede mejorar por medio del contacto del donante de electrones internos (c), o el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro (d) con la suspensión una pluralidad de veces.

30 Es preferible poner en contacto el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) con la suspensión en presencia de un disolvente orgánico inerte.

El donante de electrones internos (c) se usa preferentemente en una cantidad de 0,3 moles o menos, más preferentemente de 0,03 a 0,3 moles, y aún más preferentemente de 0,06 a 0,3 moles, por mol de dialcoximagnesio (a).

35 Cuando la cantidad de donante de electrones internos (c) por mol de dialcoximagnesio (a) está dentro del intervalo anterior, es posible mejorar el equilibrio entre la actividad de polimerización del catalizador sólido y la estereo-regularidad del polímero resultante cuando se polimeriza una olefina usando el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención.

40 Preferentemente, el compuesto de haluro de titanio (d) se usa en una cantidad de 0,5 a 100 moles, más preferentemente de 0,5 a 50 moles, todavía más preferentemente de 1 a 50 moles, y aún más preferentemente de 1 a 10 moles, por mol de dialcoximagnesio (a).

Cuando la cantidad del compuesto de haluro de titanio (d) por mol de dialcoximagnesio (a) está dentro del intervalo anterior, el dialcoximagnesio se halogena de forma suave. Además, debido a que se proporciona el titanio que es necesario para la formación de un sitio activo, se puede obtener un componente de catalizador sólido con elevada actividad de polimerización cuando se usa para un catalizador de polimerización de olefinas.

45 El donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) se pueden poner en contacto con la suspensión a una temperatura arbitraria. Cuando se pone simplemente en contacto el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) con la suspensión, y se agita la mezcla, o se dispersa y se suspende el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) para llevar a cabo un tratamiento de modificación, el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) se pueden poner en contacto con la suspensión a una temperatura relativamente baja alrededor de temperatura ambiente.
50 Cuando se pone en contacto el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) con la suspensión, y se hacen reaccionar los componentes para obtener un producto, es preferible poner en contacto el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) con la suspensión a una temperatura de 40 a 130 °C, más preferentemente de 60 a 130 °C, aún más preferentemente de 60 a 120 °C, y aún más

preferentemente de 80 a 120 °C.

Cuando se ponen en contacto el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) con la suspensión a una temperatura de 40 a 130 °C, es posible evitar la vaporización no deseada del disolvente al tiempo que se garantiza que la reacción transcurre de forma suficiente.

- 5 Es preferible poner en contacto el donante de electrones internos (c) y el compuesto de haluro de titanio (d) con la suspensión durante 1 minuto o más, más preferentemente 10 minutos o más, y aún más preferentemente 30 minutos o más.

10 Es preferible que el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención tenga un contenido atómico de titanio de un 0,1 a un 20 % en moles, más preferentemente de un 0,1 a un 10 % en masa, y aún más preferentemente de un 1,0 a un 10 % en masa.

Es preferible que el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención tenga un contenido atómico de magnesio de un 10 a un 25 % en masa, más preferentemente de un 15 a un 25 % en masa, y aún más preferentemente de un 20 a un 25 % en masa.

15 Es preferible que el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención tenga un contenido atómico de halógeno de un 20 a un 75 % en masa, más preferentemente de un 30 a un 75 % en masa, aún más preferentemente de un 40 a un 75 % en masa, y de forma particularmente preferida de un 45 a un 75 % en masa.

20 Es preferible que el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención tenga un contenido de donante de electrones internos (c) (contenido de donante de electrones internos) de un 0,5 a un 30 % en masa, más preferentemente de un 1 a un 30 % en masa, aún más preferentemente de un 1 a un 25 % en masa, todavía más preferentemente de un 2 a un 25 % en masa, y aún más preferentemente de un 2 a un 20 % en masa.

25 Nótese que el contenido atómico de titanio y el contenido atómico de magnesio en el componente de catalizador sólido hace referencia a valores medidos de acuerdo con el método especificado (valoración de oxidación-reducción) en el documento JIS 8311-1997 ("Method for determination of titanium in titanium ores"). El contenido atómico de halógeno en el componente de catalizador sólido hace referencia a un valor obtenido por medio de tratamiento del componente de catalizador sólido usando una mezcla de ácido sulfúrico y agua purificada para obtener la disolución acuosa, aislar de forma preparativa una cantidad concreta de la disolución acuosa, y someter a valoración los átomos de halógeno con una disolución patrón de nitrato de plata (método de valoración de nitrato de plata). El contenido de donante de electrones internos en el componente de catalizador hace referencia a un valor obtenido por medio de hidrólisis del componente de catalizador sólido, someter a extracción el donante de electrones internos usando un disolvente aromático, y análisis de la disolución usando un método de cromatografía de gases-detector de ionización de llama- (FID)

35 El componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención se caracteriza por poderse producir (especificado) por medio del método de producción específico anterior. El componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención se puede producir de forma apropiada por medio del método de producción específico anterior.

40 El componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención posibilita proporcionar un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas que haga posible polimerizar una olefina con elevada actividad de polimerización cuando se usa para un catalizador de polimerización de olefinas, y producir un polímero de olefina que tenga bajo contenido en polvo fino, y bajo contenido en polvo grueso, y un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) con elevado rendimiento.

45 Nótese que la actividad catalítica del catalizador de polimerización, la distribución de tamaño de partícula (incluyendo el contenido de polvo fino y el contenido de polvo grueso) del polímero resultante, y el contenido de compuesto orgánico volátil (VOC) en el polímero resultante hace referencia a valores medidos usando los métodos descritos a continuación.

A continuación, se describe un catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención.

El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención incluye:

50 (α) el componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención;

(β) un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente fórmula general (I),



en la que R¹ es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad

de R^1 sean bien idénticos o bien diferentes, cuando está presente una pluralidad de R^1 , Q es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbiloxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, con la condición de que una pluralidad de Q sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de Q, y p es un número real que cumple $0 < p \leq 3$; y

5 (y) un compuesto donante de electrones externos.

Los detalles del componente de catalizador sólido (α) para la polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención incluida en el catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención son los mismos que se han descrito con anterioridad.

10 El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención incluye el compuesto de organoaluminio (β) representado por medio de la fórmula general siguiente (I).



15 en la que R^1 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^1 sean bien idénticos o bien diferentes, cuando está presente una pluralidad de R^1 , Q es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbiloxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, con la condición de que una pluralidad de Q sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de Q, y p es un número real que cumple $0 < p \leq 3$; y

R^1 en el compuesto de organoaluminio representado por medio de la fórmula general (I) es preferentemente un grupo etilo, o un grupo isobutilo. Q es preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un grupo etoxi, o un grupo fenoxi y p es preferentemente 2, 2,5 o 3 y de forma particularmente preferida 3.

20 Los ejemplos específicos del compuesto de organoaluminio incluyen un trialquilaluminio tal como trietilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio y trisobutilaluminio, un haluro de alquilaluminio tal como cloruro de dietilaluminio y bromuro de dietilaluminio, un hidruro de alquilaluminio tal como hidruro de dietilaluminio y hidruro de diisobutilaluminio, y un alcóxido de alquilaluminio tal como etóxido de dietilaluminio y fenóxido de dietilaluminio. Entre estos, se prefieren un haluro de alquilaluminio tal como cloruro de dietilaluminio, y un trialquilaluminio tal como trietilaluminio, tri-n-butilaluminio y trisobutilaluminio, y se prefieren más trietilaluminio y trisobutilaluminio. Estos compuestos de aluminio se pueden usar bien solos o bien en combinación.

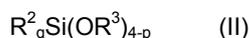
25 Cuando el catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención incluye el compuesto de organoaluminio representado por medio de la fórmula general (I), se extraen algunos de los donantes de electrones internos, y se inserta de forma fácil el donante de electrones externos. También es posible activar de forma preliminar el componente de catalizador sólido.

El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención incluye el componente de catalizador sólido (α) de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio (β) representado por medio de la fórmula (I), y el compuesto donante de electrones externos (y).

35 Los ejemplos de compuesto donante de electrones externos (y) incluido en el catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención incluyen compuestos orgánicos que incluyen un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno. Los ejemplos de compuestos orgánicos que incluyen un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno incluyen un alcohol, un fenol, un éter, un éster, una cetona, un haluro de ácido, un aldehído, una amina, una amida, un nitrilo, un isocianato y un compuesto de organosilicio. El compuesto donante de electrones externos (y) puede ser uno o más compuestos seleccionados entre un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, un compuesto de aminosilano que incluye un enlace Si-N-C, y un diéter.

40 Entre estos, se prefiere un éster tal como benzoato de etilo, p-metoxibenzoato de etilo, p-etoxibenzoato de etilo, p-toluato de metilo, p-toluato de etilo, anisato de metilo y anisato de etilo, un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, un compuesto de aminosilano que incluye un enlace de Si-N-C, y un compuesto de 1,3-diéter con sustitución-2. El compuesto donante de electrones externos (y) es preferentemente de forma particular al menos un compuesto seleccionado entre un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, un compuesto de organosilano que incluye un enlace Si-N-C, y un compuesto de 1,3-diéter con sustitución-2.

Los ejemplos de compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C incluyen un compuesto de organosilicio representado por medio de la fórmula general siguiente (II).



50 en la que R^2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^2 sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R^2 , R^3 es

un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^3 sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R^3 , y q es un número entero de 0 a 3,

Los ejemplos del compuesto de aminosilano que incluyen un enlace Si-N-C incluyen un compuesto de aminosilano representado por medio de la siguiente fórmula general (III).



en la que R^4 y R^5 son átomos de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que R^4 y R^5 que forman el grupo R^4R^5N sean idénticos o diferentes, y opcionalmente se unan uno a otro para formar un anillo, y una pluralidad de grupos R^4R^5N sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R^4R^5N , R^6 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo alquenoiloxi que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquiloiloxi que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo ariloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^6 sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R^6 , y s es un número entero de 1 a 3.

Los ejemplos de compuestos de organosilicio y el compuesto de aminosilano incluyen un fenilalcoxisilano, un alquilalcoxisilano, un fenilalcoxisilano, un cicloalcoxisilano, un alquil(cicloalquil)alcoxisilano, un (alquilamino)alcoxisilano, un alquil(alquilamino)alcoxisilano, un cicloalquil(alquilamino)alcoxisilano, un tetraalcoxisilano, un tetraquis(alquilamino)silano, un alquiltris(alquilamino)silano, un dialquilbis(alquilamino)silano y un trialquil(alquilamino)silano. Los ejemplos específicos del compuesto de organosilicio y el compuesto de aminosilano incluyen feniltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, bis(2-etilhexil)dimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, dicitrohexildimetoxisilano, ciclohexilciclopentildimetoxisilano, cicloheximetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, bis(etilamino)metiltilsilano, t-butilmetilbis(etilamino)silano, bis(etilamino)dicitrohexilsilano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(metilamino)(metilciclopentilamino)metilsilano, dietilamiontrietoxisilano, bis(ciclohexilamino)dimetoxisilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, bis(perhidroquinolino)dimetoxisilano, etil(isoquinolino)dimetoxisilano, dietilaminotrietoxisilano, dietilaminotrietoxisilano, trimetilsililtrimetoxisilano y trimetilsililtrietoxisilano. Entre estos, se prefieren feniltrimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, tetraetoxisilano, t-butilmetilbis(etilamino)silano, bis(etilamino)dicitrohexilsilano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, dietilaminotrietoxisilano y dietilaminotrietoxisilano.

El compuesto de organosilicio puede ser uno o más compuestos seleccionados entre el compuesto de organosilicio representado por medio de la fórmula general (II), y uno o más compuestos seleccionados entre el compuesto de aminosilano representado por medio de la fórmula general (III).

El compuesto de 1,3-diéter con sustitución-2 es preferentemente uno o más compuestos seleccionados entre un compuesto de diéter representado por medio de la fórmula general (IV).



en la que R^8 y R^9 son un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilamino que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo de dialquilamino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R^8 y R^9 sean idénticos o diferentes, y opcionalmente se unan uno a otro para formar un anillo, y R^7 y R^{10} sean un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R^7 y R^{10} sean idénticos o diferentes.

Los ejemplos específicos del 1,3-diéter con sustitución-2 incluyen 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-

diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. Entre estos, se prefieren 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis(metoxi)fluoreno.

5 El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención puede incluir dos o más compuestos seleccionados entre el compuesto de organosilicio representado por medio de la fórmula (II), el compuesto de aminosilano representado por medio de la fórmula (III) y un compuesto de diéter representado por medio de la fórmula general (IV).

10 El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención puede incluir el componente de catalizador sólido (α) de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio (β) representado por medio de la fórmula general (I), y el compuesto donante de electrones externos (γ) con una relación arbitraria. Es preferible que el catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención incluya el compuesto de organoaluminio (β) representado por medio de la fórmula general (I) en una cantidad de 1 a 2000 moles, más preferentemente de 50 a 2000 moles, todavía más preferentemente de 50 a 1000 moles, y aún más preferentemente de 10 a 1000 moles, por mol del componente de catalizador (α) de acuerdo con una realización de la invención.

Es preferible que el catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención incluya el compuesto donante de electrones externo (γ) en una cantidad de 0,002 a 10 moles, más preferentemente de 0,002 a 2 moles, aún más preferentemente de 0,01 a 2 moles, y aún más preferentemente de 0,01 a 0,5 moles, por mol del compuesto de organoaluminio (β) representado por medio de la fórmula general (I).

20 El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención puede incluir el componente de catalizador sólido (α) de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio (β) representado por medio de la fórmula (I), y el compuesto donante de electrones externos (γ) que se mezclan por adelantado en la relación deseada, o se pueden preparar por medio de mezcla del componente de catalizador sólido (α) de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de organosilicio (β) representado por medio de la fórmula (I), y el compuesto donante de electrones externos (γ) antes del uso.

30 El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención que incluye el componente de catalizador sólido (α) de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de organosilicio (β) representado por medio de la fórmula general (I) y el compuesto donante de electrones externos (γ) hacen posible la producción de un polímero que exhibe excelente estereo-regularidad al tiempo que logra excelente actividad de polimerización de forma bien equilibrada.

El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención se puede preparar de forma sencilla por medio de mezcla del componente de catalizador sólido (α) de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio (β) representado por medio de la fórmula (I) y el compuesto donante de electrones externos (γ) en la relación deseada.

35 Las realizaciones de la invención pueden proporcionar de este modo un catalizador de polimerización de olefinas que haga posible la polimerización de una olefina con elevada actividad de polimerización, y producir un polímero de olefina que tenga un contenido bajo de polvo fino, y un bajo contenido de polvo grueso, y un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) con elevado rendimiento, y un método para producir un polímero de olefina que use el catalizador de polimerización de olefinas.

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

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

45 Los detalles del catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención usado para el método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención son los mismos que se han descrito con anterioridad.

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

Entre estas, se prefieren etileno, propileno y 1-buteno y se prefiere más propileno.

55 El método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención también puede producir un copolímero usando una pluralidad de tipos de olefinas. En este caso, la pluralidad de tipos de olefinas puede ser un propileno, y una o más olefinas seleccionadas entre etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinilciclohexano.

Es preferible que la pluralidad de tipos de olefinas sea una combinación de propileno y una o más olefinas seleccionadas entre etileno y 1-buteno.

5 Cuando se implementa el método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención, es preferible añadir la cantidad deseada del compuesto de organoaluminio (β) representado por medio de la fórmula general (I) a un sistema de polimerización que incluya la olefina deseada de polimerización, añadir la cantidad deseada del compuesto donante de electrones externos (γ) al sistema de polimerización y posteriormente añadir la cantidad deseada al componente (α) de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención al sistema de polimerización.

10 Cuando se implementa el método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención, la olefina se puede polimerizar en presencia o ausencia de un disolvente orgánico. La olefina tal como propileno se puede usar bien en estado gaseoso o bien en estado líquido.

15 Cuando se implementa el método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención, la temperatura de polimerización es preferentemente de 200 °C o menos, y más preferentemente de 100 °C o menos, y la presión de polimerización es preferentemente de 10 MPa o menos, y más preferentemente de 5 MPa o menos.

La reacción de polimerización se puede llevar a cabo usando un método de polimerización continuo o un método de polimerización por lotes. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo en una etapa, o se puede llevar a cabo en dos o más etapas.

20 Cuando se implementa el método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención, la olefina se puede someter a polimerización preliminar usando parte o la totalidad de los componentes del catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una realización de la invención, antes de polimerizar la olefina usando el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el componente de catalizador sólido (α) de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio (β) representado por medio de la fórmula (I) y el compuesto donante de electrones externos (γ) (en lo sucesivo denominada "polimerización principal").

25 Cuando se lleva a cabo la polimerización preliminar, se puede polimerizar parte o la totalidad de la olefina sometida a la polimerización principal.

30 Cuando se lleva a cabo la polimerización preliminar, se pueden poner en contacto los componentes del catalizador de polimerización de olefinas y la olefina, unos con otros, en un orden arbitrario. Es preferible añadir el compuesto de organoaluminio (β) representado por medio de la fórmula general (I) a un sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de olefina, añadir el componente de catalizador sólido (α) de acuerdo con una realización de la invención al sistema de polimerización preliminar, y posteriormente añadir una o más olefinas (por ejemplo, propileno) al sistema de polimerización preliminar.

35 Cuando se lleva a cabo la polimerización preliminar usando el compuesto donante de electrones externos (γ), es preferible añadir el compuesto de organoaluminio (β) representado por medio de la fórmula general (I) al sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de olefina, añadir el compuesto donante de electrones externos (γ) al sistema de polimerización preliminar, añadir el componente de catalizador sólido (α) de acuerdo con una realización de la invención al sistema de polimerización preliminar, y posteriormente añadir una o más olefinas (por ejemplo, propileno) al sistema de polimerización preliminar.

40 Es posible mejorar la actividad catalítica, y producir fácilmente un polímero que exhiba excelente estereo-regularidad y propiedades de partícula llevando a cabo la polimerización preliminar.

45 Cuando se produce un copolímero de bloques tal como un copolímero de bloques de propileno, se llevan a cabo dos o más etapas de polimerización. Específicamente, de manera normal se polimeriza una olefina tal como propileno en la primera etapa en presencia del catalizador de polimerización, y se copolimeriza otra olefina tal como etileno y propileno en la segunda etapa.

Por ejemplo, cuando se polimeriza una olefina tal como propileno en la primera etapa, se puede copolimerizar u homopolimerizar una α -olefina diferente de propileno en la segunda etapa o etapa posterior. Los ejemplos de α -olefina incluyen etileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclohexano, 1-hexeno y 1-octeno.

50 Específicamente, la temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización en la primera etapa se ajustan para que el contenido de una parte de polipropileno sea de un 20 a un 80 % en masa. En la segunda etapa, se introducen etileno y propileno y otra α -olefina, y se polimerizan de manera que el contenido de una parte de caucho (por ejemplo, caucho de etileno-propileno (EFR)) sea de un 20 a un 80 % en masa.

55 Cuando se produce un copolímero de bloques, la temperatura de polimerización en la primera etapa y la segunda etapa es preferentemente de 200 °C o menos, y más preferentemente de 100 °C o menos. Cuando se produce un copolímero de bloques, la presión de polimerización es preferentemente de 10 MPa o menos, y más

preferentemente de 5 MPa o menos.

El tiempo de polimerización en cada etapa de polimerización (o el tiempo de residencia cuando se lleva a cabo la polimerización continua) es preferentemente de 1 minuto a 5 horas.

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

10 El método de producción de un polímero de olefina de acuerdo con una realización de la invención que utiliza el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el componente de catalizador sólido de acuerdo con una realización de la invención puede polimerizar una olefina con elevada actividad de polimerización, y puede producir un polímero de olefina que tenga un contenido bajo de polvo fino, un contenido bajo de polvo grueso, y un contenido bajo de compuestos orgánicos volátiles (VOC) con elevado rendimiento.

La invención se describe a continuación por medio de ejemplos y ejemplos comparativos.

15 Ejemplo 1

(1) Producción de un componente de catalizador sólido

20 Se introdujeron 70 ml de tetracloruro de titanio y 50 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador, en el que se había sustituido de forma suficiente la atmósfera por gas de nitrógeno, para preparar una disolución, que se mantuvo a -10 °C. Se introdujeron 20 g de dietoximagnesio (tamaño medio de partícula: 57 µm, densidad aparente: 0,33 g/ml, contenido de etanol: 0 % en masa), 70 ml de tolueno y 0,25 ml de etanol (1,0 parte en masa basada en 100 partes en masa de dietoximagnesio) en un matraz de fondo redondo de 200 ml equipado con un agitador magnético, seguido de la adición de 26,3 mmoles (7,0 ml) de ftalato de di-n-butilo.

25 Se añadió toda la suspensión a la disolución mantenida a -10 °C. La temperatura dentro del matraz se incrementó desde -10 °C a 110 °C, y se hizo reaccionar la mezcla a 110 °C durante 3 horas con agitación. Tras completar la reacción, se lavó el producto sólido resultante cuatro veces con 167 ml de tolueno (100 °C). Tras la adición de 123 ml de tolueno (temperatura ambiente) y 20 ml de tetracloruro de titanio, se calentó la mezcla a 110 °C y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. Tras completar la reacción, se retiró el líquido sobrenadante, y se lavó el residuo ocho veces con 125 ml de n-heptano (40 °C) para obtener el componente de catalizador sólido deseado.

30 El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,8 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,4 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 61,4 % en masa y un contenido de donante de electrones internos de un 13,0 % en masa.

En los ejemplos y ejemplos comparativos, el contenido de etanol en dietoximagnesio hace referencia a un valor medido usando el método siguiente.

Medición del contenido de etanol en dietoximagnesio

35 Se introdujeron aproximadamente 10 g de dietoximagnesio en atmósfera de nitrógeno en un matraz de recuperación de 100 ml en el que se había sustituido la atmósfera interna por nitrógeno, y que se pesó por adelantado en vacío, y se registró su peso como M(g). Tras secar el dietoximagnesio a temperatura ambiente durante 1 hora a presión reducida usando una bomba de vacío ("G-100D" fabricado por ULVAC Ltd.), se calentó el dietoximagnesio a 50 °C, y se secó a 50 °C durante 2 horas a presión reducida. Tras enfriar el dietoximagnesio a temperatura ambiente, se volvió a regular la presión interior del matraz de recuperación hasta presión normal usando gas de nitrógeno, y se midió el peso N (g) del producto resultante que se secó a presión reducida. El contenido de alcohol del dietoximagnesio se calculó usando la siguiente expresión.

Contenido de alcohol (% en masa) de dietoximagnesio = $\frac{M(g) - N(g)}{M(g)} \times 100$.

(2) Preparación de catalizador 1a de polimerización de olefinas

45 Se introdujeron 1,32 mmoles de trietilaluminio, 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano y el componente de catalizador sólido (véase (1)) (0,0026 mmoles en base atómica de titanio) en un autoclave (volumen interno: 2,0 l) equipado con un agitador magnético, en el que se había sustituido por completo la atmósfera interna por gas de nitrógeno, para preparar un catalizador 1a de polimerización de olefinas.

(3) Producción de polipropileno

50 Se introdujeron 2,0 l de gas de hidrógeno y 1,4 l de propileno licuado en el autoclave equipado con un agitador magnético y catalizador 1a de polimerización de olefinas (véase (2)). Se sometió el propileno licuado a polimerización preliminar a 20 °C durante 5 minutos, se calentó y se polimerizó a 70 °C durante 1 hora para producir

un polímero (polipropileno).

5 Se midieron la actividad de polimerización por gramo de componente de catalizador sólido, el contenido soluble en xileno (XS) del polímero resultante, el MFR y el tamaño medio de partícula del polímero, el contenido de polvo fino y el contenido de polvo grueso en el polímero, el índice de distribución de tamaño de partícula (SPAN) y la densidad aparente del polímero como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Actividad de polimerización por gramo de componente de catalizador sólido

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

10 Actividad de polimerización (g-pp/g-catalizador) = masa (g) de polímero / masa (g) de componente de catalizador sólido incluido en el catalizador de polimerización

Contenido soluble en xileno (XS) (% en masa) del polímero

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

20 Se midió la tasa de fluidez en masa fundida (MFR) (índice de fluidez en masa fundida) del polímero de acuerdo con ASTM D 1238 (JIS K 7210).

Distribución de tamaño de partícula, contenido de polvo fino, contenido de polvo grueso, tamaño medio de partícula e índice de distribución de tamaño de partícula del polímero

25 Se midieron de forma automática la distribución de tamaño de partícula acumulado volumétrico del polímero en las siguientes condiciones de medición usando un analizador de distribución de tamaño de partícula por análisis de imágenes digitales ("Camsizer" fabricado por Horiba Ltd.) para determinar el contenido de polvo fino (tamaño de partícula: menor de 75 µm) (% en peso), el contenido de polvo grueso (tamaño de partícula: mayor de 2800 µm) y el índice de distribución de tamaño de partícula (SPAN).

Condiciones de medición

30 Posición del embudo: 6 mm

Área de cobertura de la cámara: cámara básica: menor de un 3 %, cámara con aumento: menor de un 10 %

Área de cobertura objetivo: 0,5 %

Anchura del alimentador: 40 mm

Nivel de control del alimentador: 57 y 40 segundos

35 Nivel de comienzo de la medición: 47

Nivel de control máximo: 80

Estándar de control: 20

Tasa de imagen: 50 %(1:2)

Definición de tamaño de partícula: valor mínimo de diámetro de Martin de cada partícula medida n veces

40 Ajuste de SPHT (esfericidad): 1

Límite superior de clase: se escogieron 50 puntos dentro del intervalo de 32 a 4000 µm (escala logarítmica)

Se calculó el índice de distribución de tamaño de partícula (SPAN) usando la siguiente expresión.

45 Índice de distribución de tamaño de partícula (SPAN) = (tamaño de partícula a 90 % en distribución de tamaño de partícula acumulado volumétrico - tamaño de partícula a 10 % en distribución de tamaño de partícula acumulado volumétrico) / (tamaño de partícula a 50 % en distribución de tamaño de partícula acumulado volumétrico).

Densidad aparente (BD)

Se midió la densidad aparente (BD) del polímero de acuerdo con JIS K 6721.

(4) Preparación del catalizador de polimerización de olefinas (catalizador 1b de copolimerización de etileno-propileno)

- 5 Se introdujeron 2,4 mmoles de trietilaluminio, 0,24 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano y el componente de catalizador sólido (véase (1)) (0,003 mmoles en base atómica de titanio) en un autoclave (volumen interno: 2,0 l) equipado con un agitador magnético, en el que se había sustituido por completo la atmósfera interna por gas de nitrógeno, para preparar un catalizador de polimerización (catalizador 1b de copolimerización de etileno-propileno).

(5) Producción de copolímero de etileno-propileno

- 10 Se introdujeron propileno licuado (15 moles) y gas de hidrógeno (presión parcial: 0,20 MPa) en un autoclave equipado con un agitador magnético y que contenía el catalizador 1b de copolimerización de olefinas (etileno-propileno) (véase (4)). Se sometió el propileno licuado a polimerización preliminar a 20 °C durante 5 minutos, y se sometió a una primera etapa de polimerización de homopropileno (homo-PP) a 70 °C durante 75 minutos. Se ajustó de nuevo la presión en el interior del autoclave hasta presión normal. Tras sustituir la atmósfera interna del autoclave por gas de nitrógeno, se midió la masa del autoclave, y se restó la masa de la tara del autoclave de la masa medida para calcular la actividad de polimerización de homo-etapa (primera etapa).
- 15

Nótese que parte del polímero resultante se aisló de forma preparativa para evaluar el rendimiento de polimerización y el rendimiento del polímero de homo-etapa (MFR y BD). El polímero tuvo un MFR de 30 g/10 minutos y un BD de 0,39.

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

Se midieron la actividad de copolimerización (ICP) ($\text{g-ICP}/(\text{g-cat} \cdot \text{h})$), la relación de bloques (% en masa) de copolímero de etileno-propileno y el contenido VOC (masa en ppm) en el copolímero de etileno-propileno como se describe a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

- 25

Actividad de copolimerización de bloques de propileno y etileno ($\text{g-ICP}/(\text{g-cat} \cdot \text{h})$)

Se midieron la actividad de copolimerización de bloques de etileno-propileno (ICP) cuando se produce el copolímero de bloques de etileno-propileno, y la relación de bloques del copolímero resultante usando las siguientes expresiones.

- 30 Actividad de copolimerización (ICP) ($\text{g-ICP}/(\text{g-cat} \cdot \text{h})$) = $((I(g) - G(g)) / \text{masa (g) de componente de catalizador sólido incluido en el catalizador de polimerización}) / 1,0 \text{ (h)}$

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

Relación de bloques (% en masa)

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

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

Medición del contenido de VOC

- 40 El copolímero obtenido por medio de reacción de copolimerización se secó al aire a temperatura ambiente durante 12 horas, y se aislaron de forma preparativa 200 g del copolímero. Se introdujo el copolímero en un autoclave (volumen interno: 2 l), se secó el copolímero a 70 °C durante 2 horas a presión reducida usando una bomba de vacío ("G-100D" fabricada por ULVAC Ltd., grado de vacío alcanzado: 10^{-3} Torr). Se presurizó el interior del autoclave hasta 0,5 MPa usando gas de propileno, y se descomprimió hasta 0,1 MPa. Se llevó a cabo esta operación 3 veces en total. Se presurizó el interior del autoclave hasta 0,8 MPa usando gas de propileno, se calentó hasta 70 °C y se mantuvo a 70 °C durante 1 hora. Tras descomprimir el interior del autoclave hasta presión atmosférica durante 3 minutos, se colocó la totalidad del polímero en un matraz en 5 minutos, y se midió la masa P (g) del polímero que incluía un componente de VOC.
- 45

- 50 Se secó el polímero usando un evaporador rotatorio al tiempo que se calentaba el matraz a 70 °C. Se midió la masa del matraz cada 3 horas. Cuando la masa del matraz alcanzó un valor constante, se registró la masa S(g) del polímero seco.

Se calculó el contenido de VOC por g de polímero usando la siguiente expresión.

Contenido VOC (masa en ppm) por g de polímero = $\frac{[P(g) - S(g)]}{200 (g)} \times 1.000.000$

Ejemplo 2

5 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 6,1 ml (26,3 mmoles) de ftalato de di-n-propilo en lugar de 7,0 ml de ftalato de di-n-butilo (véase "(1) Preparación de un componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,5 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 19,1 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 62,8 % en masa y un contenido total de donante de electrones internos de un 12,2 % en masa.

10 Se prepararon catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 3

15 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se introdujo la cantidad de etanol hasta 0,33 ml (1,3 partes en masa basado en 100 partes en masa de dietoximagnesio) (véase "(1) Preparación de componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tiene un contenido atómico de titanio de un 3,2 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 19,0 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 62,6 % en masa y un contenido total de donante de electrones internos de un 12,3 % en masa.

20 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron los catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

25 Ejemplo 4

Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se introdujo una cantidad de etanol de 0,13 ml (0,5 partes en masa basado en 100 partes en masa de dietoximagnesio) (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,8 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,8 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 60,0 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 13,0 % en masa.

30 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron los catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 5

40 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 5,4 ml (26,3 mmoles) de ftalato de dietilo en lugar de 7,0 ml de ftalato de di-n-butilo (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,8 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,8 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 60,4 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 13,9 % en masa.

45 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron los catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 6

50 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 6,4 ml (26,3 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo en lugar de 7,0 ml de ftalato de di-n-butilo (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 3,0 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 17,9 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 60,9 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 14,9 % en masa.

Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno

de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron los catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 7

5 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 7,5 ml (26,3 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo en lugar de 7,0 ml de ftalato de di-n-butilo (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 3,2 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 17,8 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 61,2 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 14,5 % en masa.

10 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron los catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 8

15 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 7,1 ml (26,3 mmoles) de ftalato de diisobutilo en lugar de 7,0 ml de ftalato de di-n-butilo (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,8 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,3 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 61,2 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 12,9 % en masa.

20 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron los catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 9

25 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 0,26 ml (1,0 parte en masa cada 100 partes en masa de dietoximagnesio) de isopropanol en lugar de 0,25 ml de etanol (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,7 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 19,0 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 62,1 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 12,2 % en masa.

30 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron los catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 10

35 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 0,25 ml (1,0 parte en masa cada 100 partes en masa de dietoximagnesio) de isobutanol en lugar de 0,25 ml de etanol (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 3,1 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,3 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 61,7 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 13,0 % en masa.

40 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron los catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

45 Ejemplo 11

50 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 20 g de dietoximagnesio (tamaño medio de partícula: 54 μm , densidad aparente: 0,32 g/ml) que tenían un contenido de etano, de un 0,30 % en masa como dietoximagnesio, y se modificó la cantidad de tolueno de 50 ml a 70 ml (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). La suspensión resultante tuvo un contenido de etanol de un 1,3 % en masa cada 100 partes en masa de dietoximagnesio. El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,5 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 19,3 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 62,3 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 12,0 % en masa.

Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se

usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron los catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 12

- 5 Se produjo un componente de catalizador como se describe a continuación.

Se introdujeron 70 ml de tetracloruro de titanio y 50 ml de tolueno en un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador magnético, en el que se había sustituido de forma suficiente la atmósfera interna por gas de nitrógeno, para preparar una disolución, que se mantuvo a -10 °C. Se introdujeron 20 g de dietoximagnesio (tamaño medio de partícula: 43 µm, densidad aparente: 0,32 g/ml) que tenía un contenido de etanol de 0 % en masa y 70 ml de tolueno que tenía un contenido de etanol de un 0,36 % en volumen, en un matraz de fondo redondo de 200 ml equipado con un agitador magnético, en el que se había sustituido la atmósfera interna por gas de nitrógeno, para preparar una suspensión. La suspensión resultante incluyó etanol en una cantidad de 1,0 parte en masa basada en 100 partes en masa de dietoximagnesio. Se añadió la suspensión completa a la disolución mantenida a -10 °C. La temperatura del interior del matraz aumentó de -10 °C a 110 °C. Tras la adición de 26,3 mmoles (6,1 ml) de ftalato de di-n-propilo, se hizo reaccionar la mezcla a 110 °C durante 3 horas con agitación. Tras completar la reacción, se retiró el sobrenadante líquido por medio de decantación, y se lavó el producto sólido resultante cuatro veces con 200 ml de tolueno (100 °C). Tras la adición de 120 ml de tolueno y 20 ml de tetracloruro de titanio, se hizo reaccionar la mezcla a 110 °C durante 2 horas con agitación. Tras completar la reacción, se retiró el líquido sobrenadante por medio de decantación, y se lavó el residuo ocho veces con 125 ml de n-heptano (40 °C) y se secó a presión reducida para obtener el componente de catalizador sólido deseado.

El componente de catalizador sólido tenía un contenido atómico de titanio de un 2,9 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,4 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 61,0 % en masa, y un contenido total de donante internos de electrones de un 12,2 % en masa.

- 25 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 13

30 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que la cantidad de etanol se modificó a 0,18 ml (0,7 partes en masa, basado en 100 partes en masa de dietoximagnesio) (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,7 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,9 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 62,5 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 12,7 % en masa.

- 35 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron los catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo Comparativo 1

40 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que la cantidad de etanol se modificó a 0,76 ml (3,0 partes en masa, basado en 100 partes en masa de dietoximagnesio) (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 3,6 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,7 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 63,6 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 11,8 % en masa.

- 50 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. No obstante, los polímeros resultantes fueron agregados masivos, y la distribución de tamaño de partícula y el contenido de VOC no se pudieron medir. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo Comparativo 2

55 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que la cantidad de etanol se modificó a 0,40 ml (1,6 partes en masa, basado en 100 partes en masa de dietoximagnesio) (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 3,2 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,9 % en masa, un

contenido atómico de halógeno de un 63,2 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 12,1 % en masa.

5 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo Comparativo 3

10 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que la cantidad de etanol se modificó a 0,05 ml (0,2 partes en masa, basado en 100 partes en masa de dietoximagnesio) (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,8 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,6 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 62,4 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 12,2 % en masa.

15 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo Comparativo 4

20 Se produjo un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que no se añadió etanol (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,7 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,7 % en masa, un contenido atómico de halógeno de un 62,2 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 12,4 % en masa.

25 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 14

30 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 0,13 mmoles de dietilaminotrietoxisilano en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (véase "(2) Preparación de catalizador 1a de polimerización de olefinas"), y 0,24 mmoles de dietilaminotrietoxisilano en lugar de 0,24 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (véase "(4) Preparación de catalizador 1b de polimerización de olefinas"). Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 15

40 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 0,26 mmoles de dicitlopentilbis(etilamino)silano en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (véase "(2) Preparación de catalizador 1a de polimerización de olefinas"), y 0,48 mmoles de dicitlopentilbis(etilamino)silano en lugar de 0,24 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (véase "(4) Preparación de catalizador 1b de polimerización de olefinas"). Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 16

45 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 0,13 mmoles de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (véase "(2) Preparación de catalizador 1a de polimerización de olefinas"), y 0,24 mmoles de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano en lugar de 0,24 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (véase "(4) Preparación de catalizador 1b de polimerización de olefinas"). Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 17

Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 5,9 ml (26,3 mmoles) de bencilidenmalonato de dietilo en lugar de 7,0 ml de ftalato de di-n-butilo (véase "(1)

Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,6 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 19,0 % en masa y un contenido atómico de halógeno de un 61,7 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 13,4 % en masa.

- 5 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 18

- 10 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 2,1 ml (13,1 mmoles) de carbonato de (2-etoxietilo) y 3,4 ml (13,2 mmoles) de 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano en lugar de 7,0 ml de ftalato de di-n-butilo (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,1 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,8 % en masa y un contenido atómico de halógeno de un 62,7 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 12,4 % en masa.

- 15 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 19

- 20 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron 5,3 ml (26,3 mmoles) de tetrahidroftalato de dietilo en lugar de 7,0 ml de ftalato de di-n-butilo (véase "(1) Preparación del componente de catalizador sólido"). El componente de catalizador sólido tuvo un contenido atómico de titanio de un 2,8 % en masa, un contenido atómico de magnesio de un 18,0 % en masa y un contenido atómico de halógeno de un 61,5 % en masa, y un contenido total de donante de electrones internos de un 13,4 % en masa.

- 25 Se prepararon dos catalizadores de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el componente de catalizador sólido resultante. Se produjeron polipropileno y un copolímero de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usaron catalizadores de polimerización resultantes, y se midieron las propiedades. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1

	Cantidad de alcohol (partes en masa*)	Actividad de homopolimerización (g-PP/g-cat)	MFR (g/10 minutos)	XS (% en peso)	Contenido de polvo fino (% en peso)	Contenido de polvo grueso (% en peso)	SPAN	BD (g/cm ³)
Ejemplo 1	1,0	54.000	4,8	1,4	0,3	0,6	0,56	0,42
Ejemplo 2	1,0	52.800	4,5	1,1	0,3	0,5	0,51	0,40
Ejemplo 3	1,3	54.600	5,6	1,4	0,5	0,7	0,58	0,39
Ejemplo 4	0,5	52.800	5,3	1,3	0,6	0,3	0,46	0,41
Ejemplo 5	1,0	49.100	4,0	1,4	0,4	0,7	0,59	0,40
Ejemplo 6	1,0	48.900	17	2,0	0,1	0,2	0,44	0,40
Ejemplo 7	1,0	50.800	12	2,8	0,1	0,3	0,47	0,40
Ejemplo 8	1,0	55.300	6,0	1,6	0,4	0,5	0,52	0,40
Ejemplo 9	1,0	50.700	5,9	1,3	0,4	0,6	0,59	0,40
Ejemplo 10	1,0	49.500	5,5	1,4	0,5	0,6	0,61	0,39
Ejemplo 11	1,3	53.100	6,0	1,4	0,5	0,5	0,58	0,38

ES 2 660 868 T3

Ejemplo 12	1,0	52.200	5,8	1,3	0,4	0,4	0,49	0,40
Ejemplo 13	0,7	50.600	5,8	1,3	0,4	0,4	0,52	0,41
Ejemplo Comparativo 1	3,0	30.800	9,7	3,1	No se pudo medir	No se pudo medir	No se pudo medir	0,31
Ejemplo Comparativo 2	1,6	43.400	6,9	1,9	2,1	0,9	1,09	0,35
Ejemplo Comparativo 3	0,2	53.300	4,5	1,1	0,8	0,3	0,48	0,42
Ejemplo Comparativo 4	0	52.200	5,1	1,2	0,7	0,3	0,50	0,42
Ejemplo 14	1,0	47.100	18	1,4	0,5	0,5	0,52	0,40
Ejemplo 15	1,0	50.600	22	1,5	0,4	0,5	0,50	0,40
Ejemplo 16	1,0	49.000	16	1,4	0,4	0,7	0,55	0,39
Ejemplo 17	1,0	52.100	4,1	1,8	0,3	0,5	0,54	0,40
Ejemplo 18	1,0	46.600	5,2	1,0	0,6	0,7	0,59	0,39
Ejemplo 19	1,0	48.400	4,4	1,3	0,7	0,7	0,61	0,39

* Cantidad basada en 100 partes en masa de dialcoximagnesio

Tabla 2

	Cantidad de alcohol (partes en masa)	Actividad ICP (g-ICP/g-cat·h)	Relación de bloques (% en masa)	Contenido de VOC (ppm en masa)
Ejemplo 1	1,0	16.200	20	2420
Ejemplo 2	1,0	16.800	24	1980
Ejemplo 3	1,3	16.000	23	2060
Ejemplo 4	0,5	14.900	24	2880
Ejemplo 5	1,0	14.400	23	2100
Ejemplo 6	1,0	14.200	20	2030
Ejemplo 7	1,0	15.400	21	2130
Ejemplo 8	1,0	15.900	20	2200
Ejemplo 9	1,0	13.200	20	2510
Ejemplo 10	1,0	14.400	21	2340
Ejemplo 11	1,3	15.000	22	2090
Ejemplo 12	1,0	12.900	20	1810
Ejemplo 13	0,7	13.400	22	2260
Ejemplo Comparativo 1	3,0	8.300	29	Sin datos disponibles

Ejemplo Comparativo 2	1,6	12.300	18	1430
Ejemplo Comparativo 3	0,2	15.100	23	4060
Ejemplo Comparativo 4	0	14.100	24	4850
Ejemplo 14	1,0	11.000	18	2120
Ejemplo 15	1,0	17.200	28	2200
Ejemplo 16	1,0	16.700	22	2170
Ejemplo 17	1,0	14.200	22	2030
Ejemplo 18	1,0	13.700	23	2110
Ejemplo 19	1,0	14.900	23	2240

*Cantidad basada en 100 partes en masa de dialcoximagnesio

5 Como resulta evidente a partir de los resultados mostrados en las Tablas 1 y 2, se confirmó que los componentes de catalizador sólido de los Ejemplos 1 a 19 que se produjeron por medio de suspensión de un dialcoximagnesio en un disolvente inerte en presencia de una cantidad específica de un alcohol específico, hicieron posible la polimerización de una olefina con elevada actividad de polimerización cuando se usa el catalizador de polimerización de olefinas, y produjeron un polímero de olefina que tenía un bajo contenido de polvo fino, un bajo contenido de polvo grueso, un bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC) con elevado rendimiento.

10 Como se muestra en las Tablas 1 y 2, cuando se usan los componentes de catalizador sólido obtenidos en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 en los que la cantidad de alcohol añadido cuando se produce el componente de catalizador sólido es grande (3,0 partes en masa o 1,6 partes en masa, basado en 100 partes en masa de dialcoximagnesio), la actividad de polimerización (actividad de homopolimerización y actividad ICP) es baja, y se obtiene un polímero masivo que tiene un MFR elevado y un elevado contenido de xileno-soluble (XS), para el cual no se puede medir la distribución de tamaño de partícula y el contenido de VOC (Ejemplo Comparativo 1), o se obtiene un polímero que tiene un elevado contenido de polvo fino, un elevado contenido de polvo grueso, y un índice grande de distribución de tamaño de partícula (SPAN) (Ejemplo Comparativo 2).

15 Como se muestra en las Tablas 1 y 2, cuando se usan los componentes obtenidos en los Ejemplos Comparativos 3 y 4 en los que la cantidad de alcohol añadido cuando se produce el componente de catalizador sólido es pequeña (0,2 partes en masa o 0 partes en masa basado en 100 partes en masa de dialcoximagnesio), los polímeros resultantes tienen un elevado contenido de VOC.

20 **Aplicabilidad industrial**

25 Las realizaciones de la invención proporcionan de este modo un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas que hace posible polimerizar una olefina con elevada actividad de polimerización cuando se usa para un catalizador de polimerización de olefinas, y se puede producir un polímero de olefina que tiene un bajo contenido de polvo fino, un bajo contenido de polvo grueso y un bajo contenido de compuesto orgánico volátil (VOC) con elevado rendimiento, un catalizador de polimerización de olefinas que utiliza el componente de catalizador sólido, y un método para producir un polímero de olefinas.

REIVINDICACIONES

1.- Un componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas que se produce por medio de suspensión de (a) un dialcoximagnesio, y (b) al menos un alcohol seleccionado entre etanol, n-propanol, n-butanol, isopropanol, isobutanol y t-butanol, en un disolvente orgánico inerte, de forma que la cantidad total de alcohol sea de 0,5 a 1,5 partes en masa, basado en 100 partes en masa de dialcoximagnesio, para preparar una suspensión, y poner en contacto (c) un donante de electrones internos y un (d) compuesto de haluro de titanio con la suspensión.

2.- Un catalizador de polimerización de olefinas que comprende:

(α) el componente de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1;

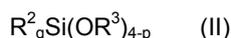
(β) un compuesto de organoaluminio representado por medio de la fórmula general (I),



en la que R^1 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^1 sean bien idénticos o bien diferentes, cuando está presente una pluralidad de R^1 , Q es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, con la condición de que una pluralidad de Q sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de Q, y p es un número real que cumple $0 < p \leq 3$; y

(γ) un compuesto donante de electrones externos.

3.- El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto donante de electrones externos (γ) es uno o más compuestos seleccionados entre un compuesto de organosilicio representado por medio de la fórmula (II) y un compuesto de aminosilano representado por medio de la fórmula general (III),



en la que R^2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^2 sea idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R^2 , R^3 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^3 sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R^3 , y q es un número entero de 0 a 3,



en la que R^4 y R^5 son átomos de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que R^4 y R^5 que forman el grupo $R^4 R^5 N$ sean idénticos o diferentes, y opcionalmente se unan uno a otro para formar un anillo, y una pluralidad de grupos $R^4 R^5 N$ sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de $R^4 R^5 N$, R^6 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxilo, un grupo alquenoiloxilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquiloiloxilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^6 sean idénticos o diferentes cuando está presente una pluralidad de R^6 , y s es un número entero de 1 a 3.

4.- El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el compuesto (γ) donante de electrones externos es feniltrimetoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano, n-butiltrietoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, ciclohexiltrietoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildietoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilciclopentildimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, t-butilmetilbis(etilamino)silano, dicitrohexilbis(etilamino)silano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, dietilaminotrimetoxisilano o dietilaminotrietoxisilano.

5.- El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto (γ) donante de electrones externos es uno o más compuestos seleccionados entre un compuesto de diéter representado por medio de la fórmula general (IV),



- 5 en la que R^8 y R^9 son un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilamino que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo de dialquilamino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R^8 y R^9 sea idénticos o diferentes, y opcionalmente se unan uno a otro para formar un anillo, y R^7 y R^{10} sean un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo de hidrocarburo aromático con sustitución de halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo de hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R^7 y R^{10} sean idénticos o diferentes.
- 10
- 15 6.- El catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el compuesto de diéter es 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano o 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.
- 7.- Un método de producción de un polímero de olefina que incluye polimerizar una olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6.