

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 526**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2012 PCT/JP2012/060162**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013 WO13005463**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2012 E 12806963 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2730590**

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

30 Prioridad:

06.07.2011 JP 2011149888

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

26.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**UOZUMI TOSHIYA;
YAMADA SHINGO;
NAKAMURA NORIAKI;
HISANO KOICHIRO;
HOSAKA MOTOKI y
SUGANO TOSHIHIKO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 665 526 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 sólido de catalizador para polimerización de olefinas, catalizador de polimerización de olefinas, y método para producir un polímero de olefina

5 La invención se refiere a un componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas, un catalizador de polimerización de olefinas, y un método para producir un polímero de olefina que asegura que puede obtenerse un polímero que exhibe una alta estereorregularidad en alto rendimiento sin utilizar un diéster ftálico.

10 Se ha utilizado un componente sólido de catalizador que incluye magnesio, titanio, un compuesto donador de electrones y un halógeno como componentes esenciales para polimerizar una olefina (p.ej., propileno). Se han propuesto varios métodos que polimerizan o copolimerizan una olefina en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que incluye el componente sólido de catalizador, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organosilicio.

15 Se ha sabido que puede obtenerse una actividad de polimerización y estereoespecificidad excelentes utilizando un catalizador de polimerización de olefinas que incluye un componente sólido de catalizador de titanio que soporta un donador de electrones tal como un éster ftálico, un compuesto de organoaluminio (co-catalizador), y un compuesto de silicio que incluye al menos un enlace Si-OR (en donde R es un grupo hidrocarbonado) (véanse los documentos JP-A-58-83006 (Documento de Patente 1), JP-A-56-811 (Documento de Patente 2) y JP-A-63-3010 (Documento de Patente 3), por ejemplo). Se ha informado ampliamente que es preferible utilizar un éster ftálico como donador de electrones. Sin embargo, el ftalato de di-n-butilo y el ftalato de bencilbutilo (es decir, ésteres ftálicos) están designados como sustancias extremadamente preocupantes (SVHC, por sus siglas en inglés) especificadas por el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Productos Químicos (REACH). En Europa, el uso de ftalato de di-n-butilo y ftalato de butilbencilo será prohibido a partir del 21 de febrero de 2015, en principio. Por lo tanto, se ha deseado en la industria un sistema catalítico que no utilice tales SVHC.

25 Se conoce un componente sólido de catalizador que utiliza ftalato de dietilo como componente sólido de catalizador que utiliza un éster ftálico que no cae bajo los SVHC especificados por REACH (véanse los documentos JP-A-10-182720 (Documento de Patente 4) y JP-A-57-63311 (Documento de Patente 5)). Sin embargo, junto con la prohibición de ftalato de di-n-butilo y ftalato de bencilbutilo, ha habido una tendencia a evitar el uso de ésteres ftálicos como donador de electrones para un componente sólido de catalizador. Por lo tanto, se han deseado un componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas y un catalizador que no utilice un éster ftálico como donador de electrones.

30 Se conoce un componente sólido de catalizador que se prepara utilizando un éster de ácido graso (p.ej., éster malónico o éster succínico) o un diéter (p.ej. 1,2-diéter, 1,3-diéter o 1,4-diéter) que no cae dentro de los SVHC como donador de electrones en lugar de un éster ftálico.

35 Se describe un componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas que utiliza un éster malónico en los documentos JP-A-2004-91513 (Documento de Patente 6), JP-A-2000-516987 (Documento de Patente 7), JP-A-2000-516989 (Documento de Patente 8) y JP-A-2000-516988 (Documento de Patente 9), por ejemplo.

El Documento de Patente 6 describe un componente sólido de catalizador que utiliza un diéster malónico seleccionado de dibutilmalonato de dietilo, diisopropilmalonato de dietilo, diisobutilmalonato de dietilo, bis(3-cloro-n-propil)malonato de dietilo, y butilbromomalonato de dietilo.

40 El Documento de Patente 7 describe un componente sólido de catalizador que utiliza un diéster malónico representado por $R^1R^2C(COOR^3)(COOR^4)$ (en donde R^1 es un átomo de hidrógeno, R^2 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo o un grupo arilalquilo, y R^3 y R^4 son independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 4 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilocicloalquilo, un grupo arilalquilo primario o un grupo alquilarilo primario).

45 El Documento de Patente 8 describe un componente sólido de catalizador que utiliza un diéster malónico representado por $R^1R^2C(COOR^3)(COOR^4)$ (en donde R^1 es un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal, un grupo cicloalqueno, un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo alquilarilo, R^1 es un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono que difiere de R^2 , y R^3 y R^4 se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono y un grupo ciclopropilo).

50 El documento de Patente 9 describe un componente sólido de catalizador que utiliza un diéster malónico representado por $R^1R^2C(COOR^3)(COOR^4)$ (en donde R^2 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 5 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo o un grupo arilalquilo que tiene 7 a 20 átomos de carbono, y R^2 y R^3 son independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo).

55 El documento JP-T-2002-542347 (Documento de Patente 10) describe un componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas que incluye un éster succínico representado por $(R^1OOC)(CR^2R^3CR^4R^5)(COOR^6)$ (en donde R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo alquilarilo que opcionalmente

5 incluye un heteroátomo, R^3 a R^6 son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo o un grupo alquilarilo que opcionalmente incluye un heteroátomo, a condición de que R^3 a R^6 unidos a un átomo idéntico opcionalmente se unen unos a otros para formar un anillo, y, cuando R^3 a R^5 son átomos de hidrógeno, R^6 es un grupo seleccionado de un grupo alquilo primario, secundario o terciario que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo y un grupo alquilarilo).

Se describe un componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas que utiliza un diéter en los documentos JP-A-3-706 (Documento de Patente 11) y JP-A-3-62805 (Documento de Patente 12), por ejemplo.

10 El Documento de Patente 11 describe un componente sólido de catalizador que utiliza un diéter representado por $RO-CH^2CHR^1R^2CH_2-OR$ (en donde R , R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alicíclico, un grupo arilo, un grupo alquilarilo o un grupo arilalquilo, a condición de que R^1 o R^2 pueden ser un átomo de hidrógeno).

15 El Documento de Patente 12 describe un componente sólido de catalizador que utiliza un diéter representado por $R^1R^2C(CH_2OR^3)(CH_2OR^4)$ (en donde R^1 y R^2 son un grupo alquilo que tiene 1 a 18 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo o un grupo arilo, y R^3 y R^4 son un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono).

20 Cuando se utiliza un sistema catalítico que incluye un componente sólido de catalizador que utiliza un éster malónico o un éster succínico para polimerizar propileno, el polipropileno resultante tiene generalmente una estereorregularidad insuficiente. Por lo tanto, es difícil aplicar tal polipropileno a moldeo por inyección o similar, para el que se requiere una alta rigidez, y tal polipropileno se ha utilizado principalmente como resina de uso general, para la que no se requiere una resistencia mecánica muy alta. Además, dado que la actividad para el hidrógeno es relativamente alta, es difícil aplicar el sistema catalítico anterior a la producción de una resina para la que se requiera una velocidad de flujo en fusión baja (p.ej., lámina).

25 Cuando se utiliza un sistema catalítico que incluye un componente sólido de catalizador que utiliza un éster succínico como donador de electrones interno, el polímero de olefina resultante tiene una distribución de pesos moleculares amplia, y exhibe unas propiedades primarias inferiores (p.ej., estereorregularidad) en comparación con un polímero producido utilizando un catalizador sólido que utiliza un éster ftálico como donador de electrones. Por lo tanto, es difícil producir resinas de diversas calidades utilizando el sistema catalítico anterior.

30 Cuando se utiliza un sistema catalítico que incluye un componente sólido de catalizador que utiliza un diéter como donador de electrones interno para polimerizar propileno, el polipropileno resultante (polímero de olefina) tiene generalmente una estereorregularidad insuficiente, y tiene una distribución de pesos moleculares estrecha adecuada para fibras de alto flujo en fusión. Sin embargo, cuando se produce una lámina, un cuerpo para moldeo por soplado (p.ej., botella), una película o un cuerpo para moldeo por inyección de alta rigidez, es necesario realizar una polimerización multietapas a la vez de cambiar la cantidad de hidrógeno, o es necesario utilizar un donador externo especial. Por lo tanto, las condiciones del procedimiento de polimerización llegan a ser complejas, y se produce un aumento en el coste. Además, dado que la actividad para el hidrógeno es muy alta, es difícil aplicar el sistema catalítico anterior a la producción de una resina para la que se requiera una velocidad de flujo en fusión baja. Por lo tanto, se ha deseado una mejora adicional.

Documento de Patente 1: JP-A-58-83006

Documento de Patente 2: JP-A-56-811

40 Documento de Patente 3: JP-A-63-3010

Documento de Patente 4: JP-A-10-182720 (ejemplos)

Documento de Patente 5: JP-A-57-63311 (ejemplos)

Documento de Patente 6: JP-A-2004-91513

Documento de Patente 7: JP-T-2000-516987

45 Documento de Patente 8: JP-T-2000-516989

Documento de Patente 9: JP-T-2000-516988

Documento de Patente 10: JP-T-2002-542347

Documento de Patente 11: JP-A-3-706

Documento de Patente 12: JP-A-03-62805 (ejemplos)

50 La solicitud de patente internacional WO 00/26259 A1 describe componentes y catalizadores para la polimerización

de olefinas.

Un objeto de la invención es proporcionar un componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas que se produce utilizando un nuevo componente donador de electrones distinto a un éster ftálico que es adecuado para producir un polímero de olefina que tiene unas propiedades primarias (p.ej., distribución de pesos moleculares y estereorregularidad) similares a las de un polímero a base de olefina obtenido utilizando un componente sólido de catalizador que utiliza un éster ftálico como donador de electrones, así como un catalizador para polimerización de olefinas, y un método para polimerizar una olefina.

A la vista de esta situación, los inventores de la invención realizaron estudios extensivos. Como resultado, los inventores encontraron que un catalizador para polimerización de olefinas que incluye esencialmente un componente sólido de catalizador de titanio (I) que incluye titanio, magnesio, un halógeno y un compuesto de éster que tiene una estructura específica, asegura una alta estereorregularidad y una alta actividad de polimerización similares a las obtenidas utilizando un catalizador para polimerización de olefinas que utiliza un éster ftálico como donador de electrones. Este hallazgo ha conducido a la terminación de la invención.

Según un aspecto de la invención, un componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas incluye titanio, magnesio, un halógeno y un compuesto de éster representado por la siguiente fórmula general (1),



en donde R^1 y R^2 son independientemente un átomo o un grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo y un grupo que contiene silicio, a condición de que R^1 y R^2 son idénticos o bien diferentes, y opcionalmente se unen el uno al otro para formar un anillo, y R^2 tiene 2 o más átomos de carbono cuando R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^3 y R^4 son independientemente un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 20 átomos de carbono, a condición de que R^3 y R^4 son idénticos o bien diferentes.

Según otro aspecto de la invención, un catalizador de polimerización de olefinas incluye (I) el componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas, (II) un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente fórmula general (2), y (III) un compuesto donador de electrones externo opcional,



en donde R^5 es un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un halógeno, y p es un número real que satisface $0 < p \leq 3$, a condición de que una pluralidad de R^5 son idénticos o bien diferentes cuando está presente una pluralidad de R^5 .

Cuando el componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas que incluye el compuesto de éster que tiene la estructura específica anterior se utiliza para polimerizar una olefina, es posible solucionar los problemas que se producen cuando se utiliza un componente sólido de catalizador que utiliza un diéster malónico o un diéster succínico, y asegurar que se obtiene en alto rendimiento, sin utilizar un éster ftálico, un polímero de olefina que tiene una estereorregularidad, una distribución de pesos moleculares, y similares, similares a las de un polímero de olefina obtenido utilizando un componente sólido de catalizador que incluye un éster ftálico.

Componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas

Un componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas (en lo sucesivo puede denominarse "componente (I)") según una realización de la invención incluye magnesio, titanio, un halógeno y el compuesto de éster representado por la fórmula general (1) (compuesto donador de electrones) (en lo sucesivo puede denominarse "compuesto de éster (A)") como componentes esenciales.

Los ejemplos del halógeno incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Entre estos, son preferibles cloro, bromo y yodo, y son particularmente preferibles cloro y yodo.

Los ejemplos del halógeno en la fórmula general (1) incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Entre estos, son preferibles cloro, bromo y yodo, y son particularmente preferibles cloro y bromo. Los ejemplos del grupo alquilo lineal que tiene 1 a 20 átomos de carbono incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo, un grupo n-decilo y similares.

Los ejemplos del grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono en la fórmula general (1) incluyen

5 grupos alquilo que incluyen un átomo de carbono secundario o un átomo de carbono terciario (p.ej., grupo isopropilo, grupo isobutilo, grupo t-butilo, grupo isopentilo y grupo neopentilo). Los ejemplos del grupo alquenilo lineal que tiene 3 a 20 átomos de carbono en la fórmula general (1) incluyen un grupo n-propenilo, un grupo n-butenilo, un grupo n-pentenilo, un grupo n-hexenilo, un grupo n-heptenilo, un grupo n-octenilo, un grupo n-nonenilo, un grupo n-decenilo y similares. Los ejemplos del grupo alquenilo ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono incluyen grupos alquenilo que incluyen un átomo de carbono secundario o un átomo de carbono terciario (p.ej., grupo isopropenilo, grupo isobutenilo, grupo t-butenilo, grupo isopentenilo y grupo neopentenilo).

10 De manera general, los ejemplos de un grupo alquilo sustituido con halógeno lineal o ramificado que tiene 2 a 20 átomos de carbono incluyen un grupo haluro de metilo, un grupo haluro de etilo, un grupo haluro de n-propilo, un grupo haluro de isopropilo, un grupo haluro de n-butilo, un grupo haluro de isobutilo, un grupo haluro de n-pentilo, un grupo haluro de n-hexilo, un grupo haluro de n-heptilo, un grupo haluro de n-octilo, un grupo haluro de nonilo y un grupo haluro de decilo. Los ejemplos del halógeno incluyen flúor, cloro, bromo y yodo.

15 Los ejemplos del grupo cicloalquilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono en la fórmula general (1) incluyen un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclónonilo, un grupo ciclodecilo y similares. Los ejemplos del grupo cicloalquenilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono incluyen un grupo ciclopropenilo, un grupo ciclobutenilo, un grupo ciclobutenilo, un grupo ciclopentenilo, un grupo ciclohexenilo, un grupo cicloheptenilo, un grupo ciclooctenilo, un grupo ciclónonenilo, un grupo ciclodecenilo y similares.

20 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 20 átomos de carbono en la fórmula general (1) incluyen un grupo fenilo, un grupo metilfenilo, un grupo dimetilfenilo, un grupo etilfenilo, un grupo bencilo, un grupo 1-feniletilo, un grupo 2-feniletilo, un grupo 2-fenilpropilo, un grupo 1-fenilbutilo, un grupo 4-fenilbutilo, un grupo 2-fenilheptilo, un grupo toliilo, un grupo xililo, un grupo naftilo y similares. Los ejemplos del grupo que contiene nitrógeno en la fórmula general (1) incluyen un grupo amino; grupos alquilamino tales como un grupo metilamino, un grupo dimetilamino, un grupo etilamino, un grupo dietilamino, un grupo propilamino, un grupo dipropilamino, un grupo butilamino, un grupo dibutilamino, un grupo pentilamino, un grupo dipentilamino, un grupo hexilamino, un grupo dihexilamino, un grupo heptilamino, un grupo diheptilamino, un grupo octilamino, un grupo dioctilamino, un grupo nonilamino, un grupo dinonilamino, un grupo decilamino, un grupo didecilamino, un grupo ciclohexilamino y un grupo dicitlohexilamino; grupos arilamino o grupos alquilarilamino tales como un grupo fenilamino, un grupo difenilamino, un grupo ditolilamino, un grupo dinaftilamino y un grupo metilfenilamino; grupos amino policíclicos; grupos amida tales como un grupo acetamida, un grupo N-metilacetamida y un grupo N-metilbenzamida; grupos imino tales como un grupo metilimino, un grupo etilimino, un grupo propilimino, un grupo butilimino y un grupo fenilimino; grupos imida tales como un grupo acetoimida y un grupo bencimida; un grupo hidrazino; un grupo hidrazono; un grupo nitro; un grupo nitroso; un grupo ciano; un grupo isociano; un grupo amidino; un grupo diazo; una sal de amonio derivada de un grupo amino; y similares.

35 Los ejemplos del grupo que contiene oxígeno en la fórmula general (1) incluyen un grupo oxi; un grupo peroxi; un grupo hidroxilo; un grupo hidroperoxi; grupos alcoxi tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi, un grupo butoxi, un grupo isopropoxi y un grupo isobutoxi; grupos ariloxi tales como un grupo fenoxi, un grupo metilfenoxi, un grupo dimetilfenoxi y un grupo naftoxi; grupos arilalcoxi tales como un grupo fenilmetoxi y un grupo feniletoxi; un grupo acetoxi; un grupo carbonilo; un grupo acetilacetato; un grupo éter; un grupo acilo; un grupo oxo; un grupo hidroxilo; un grupo peroxi; un grupo anhídrido carboxílico; y similares.

40 Los ejemplos del grupo que contiene fósforo en la fórmula general (1) incluyen grupos dialquilfosfina tales como un grupo dimetilfosfina, un grupo dibutilfosfina y un grupo dicitlohexilfosfina; grupos diarilfosfina tales como un grupo difenilfosfina y un grupo ditolilfosfina; grupos fosfito (grupos fosfuro) tales como un grupo metilfosfito, un grupo etilfosfito y un grupo fenilfosfito; un grupo ácido fosfónico; un grupo ácido fosfínico; y similares.

45 Los ejemplos del grupo que contiene silicio en la fórmula general (1) incluyen un grupo sililo, un grupo siloxi, un grupo sililo sustituido con hidrocarburo, un grupo siloxi sustituido con hidrocarburo y similares. Los ejemplos específicos del grupo que contiene silicio incluyen grupos sililo sustituidos con hidrocarburo tales como un grupo fenilsililo, un grupo difenilsililo, un grupo trimetilsililo, un grupo trietilsililo, un grupo tripropilsililo, un grupo triciclohexilsililo, un grupo trifenilsililo, un grupo metildifenilsililo, un grupo tritolilsililo y un grupo trinaftilsililo; grupos sililéter sustituidos con hidrocarburo tales como grupo trimetilsililéter; grupos alquilo sustituidos con silicio tales como un grupo trimetilsililmetilo; grupos arilo sustituidos con silicio tales como un grupo trimetilsililfenilo; y similares.

50 El número de átomos de carbono de R^2 es 2 o más cuando R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. R^1 y R^2 en la fórmula general (1) opcionalmente se unen el uno al otro para formar un anillo. Los ejemplos de un anillo formado por R^1 , R^2 y el átomo de carbono unido a R^1 y R^2 incluyen un anillo de cicloalquilo, un anillo de fluorenilo, un anillo de indenilo, un anillo de imidazol, un anillo de piperidinilo y similares.

55 Es preferible que R^1 y R^2 en la fórmula general (1) sean un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 5 o 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquenilo que tiene 5 o 6 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene

6 a 10 átomos de carbono. Es particularmente preferible que R¹ sea un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal que tenga 1 a 6 átomos de carbono, y R² sea un grupo alquilo lineal que tenga 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tenga 3 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tenga 5 o 6 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado aromático que tenga 6 a 10 átomos de carbono. Es preferible que R³ y R⁴ sean un grupo alquilo lineal que tenga 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado que tenga 3 a 8 átomos de carbono. Es particularmente preferible que R³ y R⁴ sean un grupo alquilo lineal que tenga 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado que tenga 3 o 4 átomos de carbono.

Los ejemplos de un compuesto de éster (A) preferible representado por la fórmula general (1) incluyen propilidenmalonato de dimetilo, propilidenmalonato de dietilo, propilidenmalonato de di-n-propilo, propilidenmalonato de diisobutilo y propilidenmalonato de di-n-butilo; butilidenmalonato de dimetilo, butilidenmalonato de dietilo, butilidenmalonato de di-n-propilo, butilidenmalonato de diisobutilo y butilidenmalonato de di-n-butilo; pentilidenmalonato de dimetilo, pentilidenmalonato de dietilo, pentilidenmalonato de di-n-propilo, pentilidenmalonato de diisobutilo y pentilidenmalonato de di-n-butilo; hexilidenmalonato de dimetilo, hexilidenmalonato de dietilo, hexilidenmalonato de di-n-propilo, hexilidenmalonato de diisobutilo y hexilidenmalonato de di-n-butilo; (2-metilpropiliden)malonato de dimetilo, (2-metilpropiliden)malonato de dietilo, (2-metilpropiliden)malonato de di-n-propilo, (2-metilpropiliden)malonato de diisobutilo, (2-metilpropiliden)malonato de di-n-butilo y (2,2-dimetilpropiliden)malonato de dietilo;

(2-metilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-metilbutiliden)malonato de dietilo, (2-metilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-metilbutiliden)malonato de diisobutilo y (2-metilbutiliden)malonato de di-n-butilo; (2-etilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-etilbutiliden)malonato de dietilo, (2-etilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-etilbutiliden)malonato de diisobutilo y (2-etilbutiliden)malonato de di-n-butilo; (2-etilpentiliden)malonato de dimetilo, (2-etilpentiliden)malonato de dietilo, (2-etilpentiliden)malonato de di-n-propilo, (2-etilpentiliden)malonato de diisobutilo y (2-etilpentiliden)malonato de di-n-butilo; (2-isopropilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de dietilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de diisobutilo y (2-isopropilbutiliden)malonato de di-n-butilo; (3-metilbutiliden)malonato de dimetilo, (3-metilbutiliden)malonato de dietilo, (3-metilbutiliden)malonato de diisobutilo y (3-metilbutiliden)malonato de di-n-butilo;

(2,3-dimetilbutiliden)malonato de dimetilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de dietilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de diisobutilo y (2,3-dimetilbutiliden)malonato de di-n-butilo; (2-n-propilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-n-propilbutiliden)malonato de dietilo, (2-n-propilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-n-propilbutiliden)malonato de diisobutilo y (2-n-propilbutiliden)malonato de di-n-butilo; (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de dietilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de diisobutilo y (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de di-n-butilo; (2-n-butilpentiliden)malonato de dimetilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de dietilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de diisobutilo y (2-n-butilpentiliden)malonato de di-n-butilo; (2-n-pentilhexiliden)malonato de dimetilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de dietilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de diisobutilo y (2-n-pentilhexiliden)malonato de di-n-butilo;

(ciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (ciclohexilmetilen)malonato de dietilo, (ciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (ciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo y (ciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo; (ciclopentilmetilen)malonato de dimetilo, (ciclopentilmetilen)malonato de dietilo, (ciclopentilmetilen)malonato de di-n-propilo, (ciclopentilmetilen)malonato de diisobutilo y (ciclopentilmetilen)malonato de di-n-butilo; (1-metilpropiliden)malonato de dimetilo, (1-metilpropiliden)malonato de dietilo, (1-metilpropiliden)malonato de di-n-propilo, (1-metilpropiliden)malonato de diisobutilo y (1-metilpropiliden)malonato de di-n-butilo; (di-t-butilmetilen)malonato de dimetilo, (di-t-butilmetilen)malonato de dietilo, (di-t-butilmetilen)malonato de di-n-propilo, (di-t-butilmetilen)malonato de diisobutilo y (di-t-butilmetilen)malonato de di-n-butilo;

(diisobutilmetilen)malonato de dimetilo, (diisobutilmetilen)malonato de dietilo, (diisobutilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diisobutilmetilen)malonato de diisobutilo y (diisobutilmetilen)malonato de di-n-butilo; (diisopropilmetilen)malonato de dimetilo, (diisopropilmetilen)malonato de dietilo, (diisopropilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diisopropilmetilen)malonato de diisobutilo y (diisopropilmetilen)malonato de di-n-butilo; (diciclopentilmetilen)malonato de dimetilo, (diciclopentilmetilen)malonato de dietilo, (diciclopentilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diciclopentilmetilen)malonato de diisobutilo y (diciclopentilmetilen)malonato de di-n-butilo; (diciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (diciclohexilmetilen)malonato de dietilo, (diciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo y (diciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo;

bencilidenmalonato de dimetilo, bencilidenmalonato de dietilo, bencilidenmalonato de di-n-propilo, bencilidenmalonato de diisobutilo y bencilidenmalonato de di-n-butilo; (1-metilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-metilbenciliden)malonato de dietilo, (1-metilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-metilbenciliden)malonato de diisobutilo y (1-metilbenciliden)malonato de di-n-butilo; (1-etilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-etilbenciliden)malonato de dietilo, (1-etilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-etilbenciliden)malonato de diisobutilo y (1-etilbenciliden)malonato de di-n-butilo; (1-n-propilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-n-propilbenciliden)malonato de dietilo, (1-n-propilbenciliden)malonato de diisobutilo y (1-n-

propilbenciliden)malonato de di-n-butilo; (1-isopropilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de dietilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de diisobutilo y (1-isopropilbenciliden)malonato de di-n-butilo;

5 (1-n-butilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de dietilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de diisobutilo y (1-n-butilbenciliden)malonato de di-n-butilo; (1-isobutilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de dietilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de diisobutilo y (1-isobutilbenciliden)malonato de di-n-butilo; (1-t-butilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de dietilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de diisobutilo y (1-t-butilbenciliden)malonato de di-n-butilo; (2-

10 metilfenilmetilen)malonato de dimetilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de dietilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de di-n-propilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de diisobutilo y (2-metilfenilmetilen)malonato de di-n-butilo;

(2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de dimetilo; (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de dietilo; (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de di-n-propilo; (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de diisobutilo, y (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de di-n-butilo; (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de dimetilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de dietilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de di-n-propilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de diisobutilo y (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de di-n-butilo; (2-

15 metilciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de dietilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo y (2-metilciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo; (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de dietilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo y (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo; (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de dimetilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de dietilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de di-n-propilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de diisobutilo y (1-

20 metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de di-n-butilo;

25 (naftilmetilen)malonato de dimetilo, (naftilmetilen)malonato de dietilo, (naftilmetilen)malonato de di-n-propilo, (naftilmetilen)malonato de diisobutilo y (naftilmetilen)malonato de di-n-butilo; (1-n-hexilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-n-hexilbenciliden)malonato de dietilo, (1-n-hexilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-n-hexilbenciliden)malonato de diisobutilo y (1-n-hexilbenciliden)malonato de di-n-butilo. Estos compuestos pueden utilizarse en solitario o bien en combinación.

30 El componente sólido de catalizador (I) puede incluir un compuesto donador de electrones distinto al compuesto de éster (A) representado por la fórmula general (1) (en lo sucesivo puede denominarse "compuesto donador de electrones (D)"). Los ejemplos del compuesto donador de electrones (D) incluyen haluros de acilo, amidas de ácido, nitrilos, anhídridos de ácido, carbonatos, compuestos de éter, ésteres carboxílicos distintos al compuesto de éster (A), y similares. Es preferible utilizar un componente sólido de catalizador preparado utilizando el compuesto de éster (A) y el componente (D) seleccionado de diésteres carboxílicos tales como diésteres succínicos, diésteres cicloalcanodicarboxílicos, diésteres cicloalquenodicarboxílicos, diésteres malónicos, diésteres malónicos sustituidos con alquilo y diésteres maleicos, diésteres carboxílicos sustituidos, compuestos que incluyen un grupo éster y un grupo éter y compuestos de diéter, dado que la estereorregularidad del polímero de olefina resultante puede ser mejorada, y la distribución de pesos moleculares y la respuesta al hidrógeno pueden ser controladas dentro del

35 intervalo deseado de la misma manera que en el caso de preparar un componente sólido de catalizador utilizando un éster ftálico y otro donador de electrones.

40

Los diésteres malónicos tales como malonato de dimetilo y malonato de dietilo, diésteres dialquilmalónicos tales como diisobutilmalonato de dimetilo y diisobutilmalonato de dietilo, diésteres maleicos tales como maleato de dietilo y maleato de di-n-butilo, diésteres cicloalcanodicarboxílicos tales como ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dimetilo, y

45 1,3-diésteres tales como 9,9-bis(metoximetil)fluoreno son particularmente preferibles como componente (D). Estos compuestos donadores de electrones (D) pueden utilizarse en combinación.

El componente de catalizador sólido (I) puede incluir un polisiloxano (en lo sucesivo puede denominarse "polisiloxano(E)"). La estereorregularidad o la cristalinidad del polímero resultante pueden ser mejoradas, y la producción de un polvo fino puede ser reducida utilizando el polisiloxano. Un polisiloxano es un polímero que incluye un enlace siloxano (-Si-O-) en la cadena principal, y se denomina también "aceite de silicona". El componente sólido de catalizador (I) puede incluir un polisiloxano similar a una cadena, parcialmente hidrogenado, cíclico o modificado que es líquido o viscoso a temperatura ambiente, y tiene una viscosidad a 25°C de 0,02 a 100 cm²/s (2 a 10.000

50 cSt), y preferiblemente 0,03 a 5 cm²/s (3 a 500 cSt).

Los ejemplos del polisiloxano similar a una cadena incluyen dimetilpolisiloxano y metilfenilpolisiloxano. Los ejemplos del polisiloxano parcialmente hidrogenado incluyen metilhidrogenopolisiloxanos que tienen un grado de hidrogenación de 10 a 80%. Los ejemplos del polisiloxano cíclico incluyen hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, dexametilciclopentasiloxano, 2,4,6-trimetilciclotrisiloxano, 2,4,6,8-

55 tetrametilciclotetrasiloxano y similares.

El contenido de titanio, magnesio, el halógeno y el compuesto de éster (A) en el componente sólido de catalizador (I)

no está limitado particularmente. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador (I) es 0,1 a 10% en peso, preferiblemente 0,5 a 8,0% en peso, y aún más preferiblemente 1,0 a 8,0% en peso. El contenido de magnesio en el componente sólido de catalizador (I) es 10 a 70% en peso, preferiblemente 10 a 50% en peso, más preferiblemente 15 a 40% en peso, y de manera particularmente preferible 15 a 25% en peso. El contenido del halógeno en el componente sólido de catalizador (I) es 20 a 90% en peso, preferiblemente 30 a 85% en peso, más preferiblemente 40 a 80% en peso, y de manera particularmente preferible 45 a 75% en peso. El contenido total del compuesto de éster (A) es 0,5 a 40% en peso, preferiblemente 1 a 30% en peso, y de manera particularmente preferible 2 a 25% en peso. Cuando el componente sólido de catalizador (I) incluye el componente (D), la relación del contenido del componente (D) al contenido del compuesto de éster (A) es 0,01 a 10:1 (mol), preferiblemente 0,1 a 1:1 (mol), y más preferiblemente 0,2 a 0,6:1 (mol).

El componente sólido de catalizador (I) puede incluir un reactivo que incluye silicio, fósforo o un metal (p.ej., aluminio) además de los componentes anteriores. Los ejemplos del reactivo incluyen un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-N-C, un compuesto de ácido fosfórico que incluye un enlace P-O, un compuesto de organoaluminio (p.ej., trialquilaluminio, cloruro de dialcoxialuminio, dihaluro de alcoxialuminio y trialcoxialuminio), y un trihaluro de aluminio. Entre estos, son preferibles un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-N-C y un compuesto de organoaluminio. Cuando el componente sólido de catalizador (I) incluye tal reactivo, la actividad de polimerización del componente sólido de catalizador resultante y la estereoregularidad pueden ser mejoradas.

Los ejemplos y ejemplos específicos del compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C y el compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-N-C incluyen los mencionados más adelante en relación con el compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (3) y el compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (4). Los ejemplos del compuesto de organoaluminio incluyen los mencionados más adelante en relación con el compuesto de organoaluminio representado por la fórmula general (2). Estos reactivos pueden utilizarse en solitario o bien en combinación.

El componente sólido de catalizador (I) que incluye el reactivo puede incluir además un compuesto de organosilicio representado por la siguiente fórmula general (7) que incluye un grupo alquilo insaturado.



en donde R^{20} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo fenilo, un grupo vinilo o un átomo de halógeno, a condición de que una pluralidad de R^{20} pueden ser idénticos o bien diferentes cuando está presente una pluralidad de R^{20} , u es un número entero de 0 a 5, y t es un número entero de 1 a 4. En este caso, la actividad de polimerización del componente sólido de catalizador resultante y la respuesta al hidrógeno pueden ser mejoradas adicionalmente.

El grupo alquilo insaturado se refiere a un grupo vinilo o un grupo alqueno. Los ejemplos del compuesto de organosilicio incluyen alquilsilanos que contienen el grupo vinilo, alcoxilsilanos que contienen el grupo vinilo, cicloalquilsilanos que contienen el grupo vinilo, fenilsilanos que contienen el grupo vinilo, silanos halogenados que contienen el grupo vinilo, alquilsilanos halogenados que contienen el grupo vinilo, vinilsilanos que contienen el grupo alqueno, alquilsilanos que contienen el grupo alqueno, alcoxilsilanos que contienen el grupo alqueno, cicloalquilsilanos que contienen el grupo alqueno, fenilsilanos que contienen el grupo alqueno, silanos halogenados que contienen el grupo alqueno y alquilsilanos halogenados que contienen el grupo alqueno. El grupo vinilo se representa por $\text{CH}_2=\text{CH}-$, y el grupo alqueno se representa por $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_u-$. Entre estos, son preferibles los vinyltrialquilsilanos, aliltrialquilsilanos, divinildialquilsilanos, dialildialquilsilanos, trivinilalquilsilanos y trialilalquilsilanos, y son particularmente preferibles el alildimetilvinilsilano, dialildimetilsilano, trialilmetilsilano, di-3-butenilsilano, dimetilsilano, dialildiclorosilano y aliltrietsilano. Estos compuestos de organosilicio que incluyen un grupo alquilo insaturado pueden utilizarse en solitario o bien en combinación.

Método para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas

El componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas según una realización de la invención se produce llevando al contacto un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio, un compuesto de halógeno opcional distinto al compuesto de titanio, el compuesto de éster (A) representado por la fórmula general (1) y el compuesto donador de electrones opcional (D) unos con otros.

Los ejemplos del compuesto de magnesio utilizado para producir el componente sólido de catalizador según una realización de la invención (en lo sucesivo puede denominarse "compuesto de magnesio (B)") incluyen uno o más compuestos de magnesio seleccionados de un dihaluro de magnesio, un dialquilmagnesio, un haluro de alquilmagnesio, un dialcoximagnesio, un diariloximagnesio, un haluro de alcoximagnesio, una sal de magnesio de ácido graso y similares. Entre estos, son preferibles un dihaluro de magnesio, una mezcla de un dihaluro de magnesio y un dialcoximagnesio y un dialcoximagnesio, y es particularmente preferible un dialcoximagnesio.

Los ejemplos del dialcoximagnesio incluyen dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, dibutoximagnesio, etoximetoximagnesio, etoxipropoximagnesio, butoxietoximagnesio y similares. Estos

dialcoximagnesios pueden prepararse haciendo reaccionar magnesio metal con un alcohol en presencia de un halógeno, un compuesto metálico que contiene halógeno o similares. Los dialcoximagnesios pueden utilizarse en solitario o bien en combinación.

5 Es preferible utilizar un dialcoximagnesio granular o en polvo cuando se produce el componente sólido de catalizador según una realización de la invención. El dialcoximagnesio puede tener una forma indefinida o una forma esférica. Por ejemplo, cuando se utiliza un dialcoximagnesio esférico, un polvo de polímero obtenido por polimerización tiene una mejor forma de partícula y una distribución de tamaños de partícula estrecha. Esto mejora la capacidad de manejo del polvo de polímero durante la polimerización, y elimina problemas tales como atascamiento causado por partículas finas contenidas en el polvo de polímero.

10 El dialcoximagnesio esférico no necesita tener necesariamente una forma esférica perfecta, sino que puede tener una forma elíptica o una forma similar a una patata. La relación (l/w) del diámetro del eje mayor (l) al diámetro del eje menor (w) del dialcoximagnesio esférico es 3 o menos, preferiblemente 1 a 2, y más preferiblemente 1 a 1,5.

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

25 La distribución de tamaños de partícula $\ln(D90/D10)$ (donde D90 es el tamaño de partícula a 90% en la distribución acumulativa de tamaños de partícula volúmicos, y D10 es el tamaño de partícula a 10% en la distribución acumulativa de tamaños de partícula volúmicos) del dialcoximagnesio esférico es preferiblemente 3 o menos, y más preferiblemente 2 o menos.

El dialcoximagnesio esférico puede producirse utilizando el método descrito en los documentos JP-A-58-41832, JP-A-62-51633, JP-A-3-74341, JP-A-4-368391, JP-A-8-73388 o similares.

30 El compuesto de magnesio (B) puede utilizarse en la forma de una disolución del compuesto de magnesio o una suspensión del compuesto de magnesio. Cuando el compuesto de magnesio (B) es sólido, el compuesto de magnesio (B) se disuelve en un disolvente que puede disolver el compuesto de magnesio (B) para preparar una disolución del compuesto de magnesio, o se suspende en un disolvente que no puede disolver el compuesto de magnesio (B) para preparar una suspensión del compuesto de magnesio. Cuando el compuesto de magnesio (B) es líquido, el compuesto de magnesio (B) puede utilizarse directamente como una disolución del compuesto de magnesio, o puede disolverse en un disolvente que puede disolver el compuesto de magnesio (B) para preparar una disolución del compuesto de magnesio.

40 Los ejemplos de un compuesto que puede disolver el compuesto de magnesio (B) incluyen al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, éteres y ésteres. Los ejemplos específicos del compuesto que puede disolver el compuesto de magnesio (B) incluyen alcoholes que tienen 1 a 18 átomos de carbono tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, 2-etilhexanol, octanol, dodecanol, alcohol octadecílico, alcohol oleílico, alcohol bencílico, alcohol fenilético, alcohol cumílico, alcohol isopropílico, alcohol isopropilbencílico y etilenglicol; alcoholes que contienen halógeno que tienen 1 a 18 átomos de carbono tales como triclorometanol, tricloroetanol y triclorohexanol; éteres que tienen 2 a 20 átomos de carbono tales como éter metílico, éter etílico, éter isopropílico, éter butílico, éter amílico, tetrahydrofurano, éter etilbencílico, éter dibutílico, anisol y éter difenílico; ésteres ácidos de metal tales como tetraetoxititanio, tetra-*n*-propoxititanio, tetraisopropoxititanio, tetrabutoxititanio, tetrahexoxititanio, tetrabutoxicirconio y tetraetoxicirconio; y similares. Entre estos, son preferibles los alcoholes tales como etanol, propanol, butanol y 2-etilhexanol, y es particularmente preferible el 2-etilhexanol.

50 Se utiliza un disolvente hidrocarbonado saturado o un disolvente hidrocarbonado insaturado que no disuelve un compuesto de magnesio como medio que no puede disolver el compuesto de magnesio (B). El disolvente hidrocarbonado saturado o el disolvente hidrocarbonado insaturado es seguro y tiene una alta versatilidad industrial. Los ejemplos del disolvente hidrocarbonado saturado o el disolvente hidrocarbonado insaturado incluyen compuestos hidrocarbonados alifáticos lineales o ramificados que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tales como hexano, heptano, decano y metilheptano, compuestos hidrocarbonados alicíclicos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tales como ciclohexano, etilciclohexano y decahidronaftaleno, y compuestos hidrocarbonados aromáticos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tales como tolueno, xileno y etilbenceno. Entre estos, son preferibles los compuestos hidrocarbonados alifáticos lineales que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tales como hexano, heptano y decano, y compuestos hidrocarbonados aromáticos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tales como tolueno, xileno y etilbenceno. Estos disolventes pueden

utilizarse en solitario o bien en combinación.

Los ejemplos del compuesto de titanio utilizado para producir el componente (I) según una realización de la invención (en lo sucesivo puede denominarse "compuesto de titanio (C)") incluyen un compuesto de titanio tetravalente representado por la siguiente fórmula general (6).



en donde R^{19} es un grupo hidrocarbonado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, a condición de que una pluralidad de R^{19} son idénticos o bien diferentes cuando está presente una pluralidad de OR^{19} , X es un átomo de halógeno, a condición de que una pluralidad de X son idénticos o bien diferentes cuando está presente una pluralidad de X, y j es un número entero de 0 a 4.

10 El compuesto de titanio tetravalente representado por la fórmula general (6) es un compuesto o dos o más compuestos seleccionados de un alcoxítitanio, un haluro de titanio y un haluro de alcoxítitanio. Los ejemplos específicos del compuesto de titanio tetravalente incluyen tetrahaluros de titanio tales como tetrafluoruro de titanio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio, trihaluros de alcoxítitanio tales como tricloruro de metoxítitanio, tricloruro de etoxítitanio, tricloruro de propoxítitanio y tricloruro de n-butoxítitanio, dihaluros de dialcoxítitanio tales como dicloruro de dimetoxítitanio, dicloruro de dietoxítitanio, dicloruro de dipropoxítitanio y dicloruro de di-n-butoxítitanio, y haluros de trialcoxítitanio tales como cloruro de trimetoxítitanio, cloruro de trietoxítitanio, cloruro de tripropoxítitanio y cloruro de tri-n-butoxítitanio. Entre estos, son preferibles los compuestos de titanio que contienen halógeno, son más preferibles los tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio, y es particularmente preferible el tetracloruro de titanio. Estos compuestos de titanio pueden utilizarse en solitario o bien en combinación. El compuesto de titanio tetravalente representado por la fórmula general (6) puede utilizarse en un estado en el que el compuesto de titanio tetravalente está diluido con un compuesto hidrocarbonado, un compuesto hidrocarbonado halogenado o similares.

Puede utilizarse opcionalmente un compuesto de halógeno distinto al compuesto de titanio (C) para producir el componente sólido de catalizador (I) según una realización de la invención. Los ejemplos del compuesto de halógeno incluyen compuestos de silicio tetravalente que contienen halógeno. Los ejemplos específicos del compuesto de halógeno incluyen tetrahaluros de silano tales como tetraclorosilano (tetracloruro de silicio) y tetrabromosilano, y silanos halogenados que contienen el grupo alcoxi tales como metoxitriclorosilano, etoxitriclorosilano, propoxitriclorosilano, n-butoxitriclorosilano, dimetoxidiclorosilano, dietoxidiclorosilano, dipropoxidiclorosilano, di-n-butoxidiclorosilano, trimetoxidiclorosilano, trietoxidiclorosilano, tripropoxidiclorosilano y tri-n-butoxidiclorosilano.

El compuesto de éster (A) utilizado para producir el componente sólido de catalizador (I) según una realización de la invención es el mismo que el compuesto de éster (A) incluido en el componente sólido de catalizador (I) según una realización de la invención. Por lo tanto, la descripción del mismo se omite. El compuesto donador de electrones (D) que se utiliza opcionalmente para producir el componente sólido de catalizador (I) según una realización de la invención es el mismo que el compuesto donador de electrones (D) que se incluye opcionalmente para producir el componente sólido de catalizador (I) según una realización de la invención. Por lo tanto, la descripción del mismo se omite. El polisiloxano (E) que se utiliza opcionalmente para producir el componente sólido de catalizador (I) según una realización de la invención es el mismo que el polisiloxano (E) que se incluye opcionalmente para producir el componente sólido de catalizador (I) según una realización de la invención. Por lo tanto, la descripción del mismo se omite.

El componente sólido de catalizador (I) puede producirse preferiblemente por un método que co-muele un compuesto de magnesio sólido que no tiene una capacidad reductora, el compuesto de éster (A) y un haluro de titanio, un método que lleva al contacto un compuesto de haluro de magnesio que incluye un alcohol o similar, el compuesto de éster (A) y un haluro de titanio unos con otros en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte, un método que lleva al contacto un dialcoximagnesio, el compuesto de éster (A) y un haluro de titanio unos con otros en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte, un método que lleva al contacto un compuesto de magnesio que tiene una capacidad reductora, el compuesto de éster (A) y un haluro de titanio unos con otros para precipitar un catalizador sólido, o similares.

Se describen a continuación ejemplos específicos del método para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas. En los siguientes métodos (1) a (16), el compuesto donador de electrones (D) distinto al compuesto de éster (A) puede utilizarse en combinación con el compuesto de éster (A). Los componentes pueden llevarse al contacto unos con otros en presencia de un reactivo (p.ej., silicio, fósforo o aluminio) y un tensioactivo.

(1) Se disuelve un haluro de magnesio en un compuesto de alcoxítitanio, y se lleva al contacto un compuesto de organosilicio con la disolución para obtener un producto sólido. El producto sólido se hace reaccionar con un haluro de titanio, y el compuesto de éster (A) se hace reaccionar con el producto resultante para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas. En este caso, el componente (I) puede someterse a una polimerización preliminar utilizando un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organosilicio y una olefina.

- (2) Se hacen reaccionar un haluro de magnesio y un alcohol para obtener una disolución homogénea, y se lleva al contacto un anhídrido carboxílico con la disolución homogénea. Se hacen reaccionar un haluro de titanio y el compuesto de éster (A) con la disolución para obtener un sólido, y se lleva al contacto un haluro de titanio con el sólido para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas.
- 5 (3) Se hacen reaccionar magnesio metal, cloruro de butilo y un éter dialquílico para sintetizar un compuesto de organomagnesio, y se hace reaccionar un alcoxítanio con el compuesto de organomagnesio para obtener un producto sólido. Se hacen reaccionar el compuesto de éster (A) y un haluro de titanio con el producto sólido para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas. En este caso, el componente sólido puede someterse a una polimerización preliminar utilizando un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organosilicio y una olefina para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas.
- 10 (4) Se hacen reaccionar un compuesto de organomagnesio tal como dialquilmagnesio y un compuesto de organoaluminio con un alcohol en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una disolución homogénea, y se lleva al contacto un compuesto de silicio tal como tetracloruro de silicio con la disolución para obtener un producto sólido. Se hacen reaccionar un haluro de titanio y el compuesto de éster (A) con el producto sólido en presencia de un disolvente hidrocarbonado aromático, y se lleva al contacto tetracloruro de titanio con el producto resultante para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas.
- 15 (5) Se hacen reaccionar cloruro de magnesio, un tetraalcoxítanio y un alcohol graso en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una disolución homogénea, y se lleva al contacto un haluro de titanio con la disolución. Después se calienta la mezcla para precipitar un sólido, y se lleva al contacto el compuesto de éster (A) con el sólido. Después la mezcla se hace reaccionar con un haluro de titanio para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas.
- 20 (6) Se hacen reaccionar un polvo de magnesio metal, un compuesto de alquilmonohalógeno y yodo, y se hacen reaccionar un tetraalcoxítanio, un haluro de ácido y un alcohol graso con la mezcla en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una disolución homogénea. Después de la adición de tetracloruro de titanio a la disolución, se calienta la mezcla para precipitar un sólido, y se lleva al contacto el compuesto de éster (A) con el sólido. Después se hace reaccionar la mezcla con tetracloruro de titanio para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas.
- 25 (7) Se suspende un dialcoximagnesio en un disolvente hidrocarbonado, y se lleva al contacto con tetracloruro de titanio. Se calienta la mezcla, y se lleva al contacto con el compuesto de éster (A) para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente hidrocarbonado, y se lleva al contacto con tetracloruro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas. En este caso, el componente sólido puede calentarse en presencia o ausencia de un disolvente hidrocarbonado.
- 30 (8) Se suspende un dialcoximagnesio en un disolvente hidrocarbonado, y se lleva al contacto con un haluro de titanio y el compuesto de éster (A) para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente orgánico inerte, y se lleva al contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas. En este caso, el componente sólido y un haluro de titanio pueden llevarse al contacto el uno con el otro dos o más veces.
- 35 (9) Se co-muelen un dialcoximagnesio, cloruro de calcio y un compuesto de silicio que contiene el grupo alcoxi. El sólido molido resultante se suspende en un disolvente hidrocarbonado, y se hace reaccionar con un haluro de titanio y el compuesto de éster (A). Se lleva al contacto un haluro de titanio con la mezcla para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas.
- 40 (10) Se suspenden un dialcoximagnesio y el compuesto de éster (A) en un disolvente hidrocarbonado, y se llevan al contacto (se hacen reaccionar) con un haluro de titanio para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente hidrocarbonado, y se lleva al contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas.
- 45 (11) Se hace reaccionar un magnesio alifático tal como estearato de magnesio con un haluro de titanio y el compuesto de éster (A). Después se lleva al contacto un haluro de titanio con la mezcla para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas.
- 50 (12) Se suspende un dialcoximagnesio en un disolvente hidrocarbonado, y se lleva al contacto con un haluro de titanio. Se calienta la mezcla, y se hace reaccionar con el compuesto de éster (A) para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente hidrocarbonado, y se lleva al contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas, en donde se lleva al contacto cloruro de aluminio en la etapa de suspensión/contacto o la etapa de contacto/reacción.
- 55 (13) Se hacen reaccionar un dialcoximagnesio, alcohol 2-etilhexílico y dióxido de carbono en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una disolución homogénea. Se hacen reaccionar un haluro de titanio y el

compuesto de éster (A) con la disolución para obtener un sólido. El sólido se disuelve en tetrahidrofurano, y se precipita un producto sólido. Se hace reaccionar un haluro de titanio con el producto sólido (opcionalmente dos o más veces) para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas. Puede utilizarse un compuesto de silicio tal como tetrabutoxisilano en la etapa de contacto, la etapa de contacto/reacción o la etapa de disolución.

(14) Se suspenden cloruro de magnesio, un compuesto orgánico de epoxi y un compuesto de ácido fosfórico en un disolvente hidrocarbonado, y se calientan para obtener una disolución homogénea. Se hacen reaccionar un anhídrido carboxílico y un haluro de titanio con la disolución para obtener un producto sólido. Se hace reaccionar el compuesto de éster (A) con el producto sólido, y el producto de reacción resultante se lava con un disolvente hidrocarbonado. Se lleva al contacto un haluro de titanio con el producto de reacción para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas.

(15) Se hacen reaccionar un dialcoximagnesio, un compuesto de titanio y el compuesto de éster (A) en presencia de un disolvente hidrocarbonado, y se hace reaccionar un compuesto de silicio tal como polisiloxano con el producto de reacción resultante. Se hacen reaccionar secuencialmente un haluro de titanio y una sal metálica de un ácido orgánico con la mezcla, y se lleva al contacto un haluro de titanio con la mezcla para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas.

(16) Se suspenden un dialcoximagnesio y el compuesto de éster (A) en un disolvente hidrocarbonado. Se calienta la suspensión, y se lleva al contacto con un haluro de silicio. La mezcla se lleva al contacto con un haluro de titanio para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente hidrocarbonado, y se lleva al contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas. En este caso, el componente sólido puede calentarse en presencia o ausencia de un disolvente hidrocarbonado.

En los métodos (1) a (16), pueden llevarse al contacto un haluro de titanio y un disolvente hidrocarbonado con el componente sólido de catalizador (I) lavado a 20 a 100°C, puede calentarse la mezcla para efectuar una reacción (reacción secundaria), y lavarse con un disolvente orgánico inerte que es líquido a temperatura ambiente, y la operación anterior puede repetirse 1 a 10 veces a fin de mejorar adicionalmente la actividad de polimerización cuando se polimeriza la olefina y la estereoregularidad del polímero resultante.

El componente (I) según una realización de la invención puede producirse adecuadamente utilizando cualquiera de los métodos (1) a (16). Es preferible utilizar el método (1), (3), (4), (5), (7), (8) o (10), y de manera particularmente preferible el método (3), (4), (7), (8) o (10), dado que puede obtenerse un componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas que asegura una alta estereoregularidad. Lo más preferible es producir el componente sólido de catalizador (I) para polimerización de olefinas suspendiendo un dialcoximagnesio y el compuesto de éster (A) en un disolvente hidrocarbonado seleccionado de un hidrocarburo lineal, un hidrocarburo alifático ramificado, un hidrocarburo alicíclico y un hidrocarburo aromático, añadir la suspensión a un haluro de titanio para efectuar una reacción para obtener un producto sólido, lavar el producto sólido con un disolvente hidrocarbonado, y llevar al contacto un haluro de titanio con el producto sólido en presencia de un disolvente hidrocarbonado.

También es preferible llevar al contacto el componente sólido de catalizador (I) obtenido por el método anterior con el compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, el compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-N-C, el compuesto de organoaluminio (opcional) y el compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (7) (opcional). El componente sólido de catalizador (I) se lleva al contacto con estos compuestos en presencia de un disolvente hidrocarbonado. Después de llevar al contacto el componente sólido de catalizador (I) con cada componente, la mezcla se lava suficientemente con un disolvente hidrocarbonado para retirar componentes innecesarios. El componente sólido de catalizador (I) puede llevarse al contacto repetidamente con los compuestos anteriores.

El componente sólido de catalizador (I) se lleva al contacto con cada componente a una temperatura de -10 a 100°C, preferiblemente 0 a 90°C, y de manera particularmente preferible 20 a 80°C. El tiempo de contacto es 1 minuto a 10 horas, preferiblemente 10 minutos a 5 horas, y de manera particularmente preferible 30 minutos a 2 horas. Los componentes pueden utilizarse en una relación arbitraria, siempre y cuando los efectos ventajosos de la invención no sean afectados de manera adversa. El compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, el compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-N-C y el compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (7) se utilizan normalmente en una cantidad de 0,2 a 20 moles, preferiblemente 0,5 a 10 moles, y de manera particularmente preferible 1 a 5 moles, por mol de los átomos de titanio incluidos en el componente sólido de catalizador (I). El compuesto de organoaluminio se utiliza normalmente en una cantidad de 0,5 a 50 moles, preferiblemente 1 a 20 moles, y de manera particularmente preferible 1,5 a 10 moles, por mol de los átomos de titanio incluidos en el componente sólido de catalizador (I).

Es preferible retirar el disolvente del componente sólido de catalizador (I) resultante para que la relación de pesos del disolvente en relación con el componente sólido sea 1/3 o menos, y preferiblemente 1/6 a 1/20 para obtener un componente sólido en polvo, y retirar un polvo fino que tiene un tamaño de partícula de 11 µm o menos del componente sólido en polvo por clasificación por aire o similar.

La relación de los componentes cuando se produce el componente sólido de catalizador (I) se determina dependiendo del método de producción. Por ejemplo, el compuesto de haluro de titanio tetravalente (C) se utiliza en una cantidad de 0,5 a 100 moles, preferiblemente 0,5 a 50 moles, y aún más preferiblemente 1 a 10 moles, en base a 1 mol del compuesto de magnesio (B). El compuesto de éster (A), o una combinación del compuesto de éster (A) y el compuesto donador de electrones (D), se utiliza en una cantidad de 0,01 a 10 moles, preferiblemente 0,01 a 1 moles, y aún más preferiblemente 0,02 a 0,6 moles, en base a 1 mol del compuesto de magnesio (B). El disolvente se utiliza en una cantidad de 0,001 a 500 moles, preferiblemente 0,001 a 100 moles, y aún más preferiblemente 0,005 a 10 moles, en base a 1 mol del compuesto de magnesio (i). El polisiloxano (E) se utiliza en una cantidad de 0,01 a 100 g, preferiblemente 0,05 a 80 g, y aún más preferiblemente 1 a 50 g, en base a 1 mol del compuesto de magnesio (i).

Catalizador para polimerización de olefinas

Un catalizador para polimerización de olefinas según una realización de la invención se produce llevando al contacto el componente sólido de catalizador (I), (II) un compuesto de organoaluminio (en lo sucesivo puede denominarse "compuesto de organoaluminio (F)"), y (III) un compuesto donador de electrones externo (en lo sucesivo puede denominarse "compuesto donador de electrones externo (G)") unos con otros. Una olefina puede ser polimerizada o copolimerizada en presencia del catalizador. Nótese que el compuesto donador de electrones externo (G) puede no utilizarse cuando el componente sólido de catalizador (I) incluye el compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, el compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-N-C o el compuesto de organoaluminio (reactivo), o cuando el componente sólido de catalizador que incluye el reactivo incluye además el compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (7). Específicamente, el catalizador formado por el componente sólido de catalizador y el compuesto de organoaluminio asegura una actividad de polimerización y respuesta al hidrógeno excelentes incluso cuando no se utiliza el compuesto donador de electrones externo (G).

Los ejemplos del compuesto de organoaluminio (II) incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2).



en donde R^5 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 6 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un halógeno, y p es un número real que satisface $0 < p \leq 3$. Es preferible que R^5 sea un grupo etilo o un grupo isobutilo, Q sea un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un átomo de bromo, y q sea 2 o 3 (de manera particularmente preferible 3).

Los ejemplos específicos del compuesto de organoaluminio incluyen trialquilaluminios tales como trietilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio y triisobutilaluminio, haluros de alquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio y bromuro de dietilaluminio, hidruro de dietilaluminio y similares. Entre estos, son preferibles los haluros de alquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio, y trialquilaluminios tales como trietilaluminio, tri-n-butilaluminio y triisobutilaluminio, y son particularmente preferibles el trietilaluminio y triisobutilaluminio. Estos compuestos de organoaluminio pueden utilizarse en solitario o bien en combinación.

Los ejemplos del compuesto donador de electrones externo (III) utilizado para producir el catalizador para polimerización de olefinas según una realización de la invención incluyen compuestos orgánicos que incluyen un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno. Los ejemplos de los compuestos orgánicos que incluyen un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno incluyen alcoholes, fenoles, éteres, ésteres, cetonas, haluros de ácido, aldehídos, aminas, amidas, nitrilos, isocianatos y compuestos de organosilicio. El compuesto donador de electrones externo (III) puede ser un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, un compuesto de aminosilano que incluye un enlace Si-N-C o similares. El compuesto de éster (A) puede utilizarse como éster.

Entre estos, son preferibles los ésteres tales como benzoato de etilo, p-metoxibenzoato de etilo, p-etoxibenzoato de etilo, p-toluato de etilo, anisato de metilo y anisato de etilo, 1,3-diéteres, compuestos de organosilicio que incluyen un enlace Si-O-C y compuestos de aminosilano que incluyen un enlace Si-N-C, y son particularmente preferibles los compuestos de organosilicio que incluyen un enlace Si-O-C, compuestos de aminosilano que incluyen un enlace Si-N-C y 1,3-diéteres.

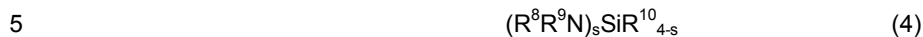
Los ejemplos de los compuestos de organosilicio que incluyen un enlace Si-O-C y pueden utilizarse como compuesto donador de electrones externo (III) incluyen un compuesto de organosilicio representado por la siguiente fórmula general (3).



en donde R^6 es un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 12 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo alquilamino que tiene 1 a 12 átomos de carbono o un grupo dialquilamino que tiene 1 a 12 átomos de carbono, a condición de que una pluralidad de R^6 son idénticos o bien diferentes cuando está presente una pluralidad de R^6 , R^7 es un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, a condición de que una pluralidad de R^7 son idénticos o bien

diferentes cuando está presente una pluralidad de R^7 , y q es un número entero que satisface $0 \leq q \leq 3$.

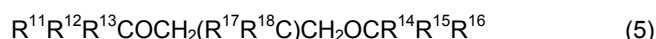
Los ejemplos de los compuestos de aminosilano que incluyen un enlace Si-N-C y pueden utilizarse como compuesto donador de electrones externo (III) incluyen un compuesto de aminosilano representado por la siguiente fórmula general (4).



5 en donde R^8 y R^9 son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo, a condición de que R^8 y R^9 son idénticos o bien diferentes, y opcionalmente se unen el uno al otro para formar un anillo, R^{10} es un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 10
10 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo aliloxi, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo ariloxi o un derivado de los mismos, a condición de que una pluralidad de R^{10} son idénticos o bien diferentes cuando está presente una pluralidad de R^{10} , y s es un número entero de 1 a 3.

15 Los ejemplos del compuesto de organosilicio incluyen un fenilalcoxisilano, un alquilalcoxisilano, un fenilalquilalcoxisilano, un cicloalquilalcoxisilano, un alquil(cicloalquil)alcoxisilano, un (alquilamino)alcoxisilano, un alquil(alquilamino)alcoxisilano, un cicloalquil(alquilamino)alcoxisilano, un tetraalcoxisilano, un tetrakis(alquilamino)silano, un alquiltris(alquilamino)silano, dialquilbis(alquilamino)silano, un trialquil(alquilamino)silano y similares. Los ejemplos específicos del compuesto de organosilicio incluyen
20 feniltrimetoxisilano, t-butyltrimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, bis(2-etilhexil)dimetoxisilano, t-butylmetildimetoxisilano, t-butyletildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, dicitrohexildimetoxisilano, ciclohexilciclopentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, bis(etilamino)metiletilsilano, t-butylmetilbis(etilamino)silano, bis(etilamino)dicitrohexilsilano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(metilamino)(metilciclopentilamino)metilsilano, dietilaminotrietoxisilano, bis(ciclohexilamino)dimetoxisilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, bis(perhidroquinolino)dimetoxisilano, etil(isoquinolino)dimetoxisilano y similares. Entre estos, son preferibles el feniltrimetoxisilano, t-butylmetildimetoxisilano, t-butyletildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, t-butylmetilbis(etilamino)silano, bis(etilamino)dicitrohexilsilano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, dietilaminotrietoxisilano y similares.

Los ejemplos de los 1,3-diéteres que pueden utilizarse como compuesto donador de electrones externo (III) incluyen un compuesto de 1,3-diéter representado por la siguiente fórmula general (5).



35 en donde R^{11} a R^{16} son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo, a condición de que R^{11} a R^{16} son idénticos o bien diferentes, y R^{17} y R^{18} son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo, a condición de que R^{17} y R^{18} son idénticos o bien diferentes, y opcionalmente se unen el uno al otro para formar un anillo.

Los ejemplos específicos de los compuestos de 1,3-diéter 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, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno y similares. Entre estos, son preferibles el 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno y similares.

45 El compuesto donador de electrones externo (III) puede ser un compuesto o dos o más compuestos seleccionados del compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (3), el compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (4) y el compuesto de diéter representado por la fórmula general (5).

Método para polimerizar una olefina

50 En una realización de la invención, se polimeriza o copolimeriza una olefina en presencia del catalizador para polimerización de olefinas. Los ejemplos de la olefina incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclohexano y similares. Estas olefinas pueden utilizarse individualmente o bien en combinación. Entre estas, son preferibles el etileno, propileno y 1-buteno. Una olefina particularmente preferible es el propileno.

55 Cuando se polimeriza propileno, el propileno puede ser copolimerizado con otra olefina. Los ejemplos de la olefina copolimerizada con el propileno incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclohexano y similares. Estas olefinas pueden utilizarse individualmente o bien en combinación. Entre estas, son preferibles el etileno y 1-buteno.

La relación de cada componente no está limitada particularmente, siempre y cuando los efectos ventajosos de la invención no sean afectados de manera adversa. El compuesto de organoaluminio (F) se utiliza normalmente en una cantidad de 1 a 2.000 moles, y preferiblemente 50 a 1.000 moles, por mol de los átomos de titanio incluidos en el componente sólido de catalizador (I). El compuesto donador de electrones externo (G) se utiliza en una cantidad de 0,002 a 10 moles, preferiblemente 0,01 a 2 moles, y de manera particularmente preferible 0,01 a 0,5 moles, por un mol del compuesto de organoaluminio (F).

Los componentes pueden llevarse al contacto unos con otros en un orden arbitrario. Es deseable añadir el compuesto de organoaluminio (F) al sistema de polimerización, llevar al contacto el compuesto donador de electrones externo (G) con el compuesto de organoaluminio (F), y llevar al contacto el componente sólido de catalizador (I) con la mezcla. La olefina puede ser polimerizada en presencia o ausencia de un disolvente orgánico. El monómero de olefina tal como propileno puede utilizarse en estado gaseoso o bien en estado líquido. La temperatura de polimerización es 200°C o menos, y preferiblemente 100°C o menos. La presión de polimerización es 10 MPa o menos, y preferiblemente 5 MPa o menos. Puede utilizarse un método de polimerización continuo o un método de polimerización discontinuo. La reacción de polimerización puede efectuarse en una etapa, o dos o más etapas.

Cuando se polimeriza la olefina utilizando el catalizador que incluye el componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas, el compuesto de organoaluminio y el compuesto donador de electrones externo (en lo sucesivo puede denominarse "polimerización principal"), es deseable efectuar una polimerización preliminar antes de la polimerización principal, a fin de mejorar adicionalmente la actividad catalítica, la estereorregularidad, las propiedades de partícula del polímero resultante y similares. Puede utilizarse la olefina que se somete a la polimerización principal o un monómero tal como estireno para la polimerización preliminar.

Los componentes y el monómero pueden llevarse al contacto unos con otros en un orden arbitrario durante la polimerización preliminar. Nótese que es preferible añadir el compuesto de organoaluminio (F) al sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de la olefina, llevar al contacto el componente sólido de catalizador (I) con el compuesto de organoaluminio (F), y llevar al contacto después la olefina (p.ej., propileno) o una mezcla de propileno y una o más olefinas adicionales con la mezcla.

Cuando se efectúa la polimerización preliminar utilizando el compuesto donador de electrones externo (G), es deseable añadir el compuesto de organoaluminio (F) al sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de la olefina, llevar al contacto el compuesto donador de electrones externo (G) con el compuesto de organoaluminio (F), llevar al contacto el componente sólido de catalizador (I) con la mezcla, y llevar al contacto después la olefina (p.ej., propileno) o una mezcla de propileno y una o más olefinas adicionales con la mezcla.

Cuando se produce un copolímero de bloques de propileno, se realizan dos o más etapas de polimerización. El propileno se polimeriza normalmente en la primera etapa en presencia del catalizador de polimerización, y se copolimerizan etileno y propileno en la segunda etapa. Es posible copolimerizar o polimerizar una α -olefina distinta a propileno en la segunda o posterior etapa. Los ejemplos de la α -olefina incluyen etileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclohexano, 1-hexeno, 1-octeno y similares. Específicamente, la temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización en la primera etapa se ajustan para que el contenido de bloques de polipropileno sea 20 a 80% en peso. En la segunda etapa, se introducen etileno y propileno o una α -olefina adicional, y se polimerizan para que el contenido de bloques de caucho (p.ej., caucho de etileno-propileno (EPR)) sea 20 a 80% en peso. La temperatura de polimerización en la primera etapa y la segunda etapa es preferiblemente 200°C o menos, y preferiblemente 100°C o menos. La presión de polimerización es 10 MPa o menos, y preferiblemente 5 MPa o menos. El tiempo de polimerización en cada etapa de polimerización (o el tiempo de residencia cuando se utiliza una polimerización continua) es normalmente 1 minuto a 5 horas.

Los ejemplos del método de polimerización incluyen un método de polimerización en suspensión que utiliza un disolvente hidrocarbonado 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 de vapor en el que no se utiliza sustancialmente un disolvente. Son preferibles el método de polimerización en masa y el método de polimerización en fase de vapor.

Ejemplos

La invención se describe adicionalmente a continuación por medio de ejemplos. Nótese que los siguientes ejemplos son para fines de ilustración solamente, y la invención no se limita a los siguientes ejemplos.

Ejemplo de Producción 1

Se preparó bencilidenmalonato de dimetilo como se describe a continuación de acuerdo con el método descrito en "Bioorganic & Medical Chemistry, Vol. 4, 7377 (2006)".

Síntesis de bencilidenmalonato de dimetilo

Se añadieron secuencialmente tetracloruro de titanio (43,6 g), benzaldehído (17,2 g) y piridina (36,7 g) a una disolución en THF anhidro (1,2 l) de malonato de dimetilo (15,3 g) a 0°C. La mezcla se agitó y se hizo reaccionar a 25°C durante 16 horas. La disolución de reacción se vertió en agua helada para inactivar la reacción, y se extrajo con acetato de etilo. El extracto se lavó con agua salada, y se deshidrató utilizando sulfato de sodio. La disolución deshidratada se concentró utilizando un evaporador rotatorio, y se destiló a vacío para obtener un producto de reacción (17 g, rendimiento: 68%). Se analizó el espectro de ¹H-NMR del producto de reacción obtenido utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear, y se encontró que los valores de desplazamiento químico fueron 3,77 (s, 6H), 7,46 (m, 5H) y 7,76 (s, 1H). Se confirmó por tanto que el producto era bencilidenmalonato de dimetilo. La pureza del bencilidenmalonato de dimetilo resultante, determinada por cromatografía líquida, fue 100%.

Ejemplo de Producción 2

Síntesis de bencilidenmalonato de di-n-butilo

El producto diana se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se utilizó malonato de di-n-butilo en lugar de malonato de dimetilo (rendimiento: 88%). Se analizó el espectro de ¹H-NMR del producto de reacción obtenido utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear, y se encontró que los valores de desplazamiento químico fueron 0,89 (t, 3H), 0,95 (t, 3H), 1,28-1,45 (m, 4H), 1,58-1,72 (m, 4H), 4,25 (q, 4H), 7,34-7,39 (m, 3H), 7,43-7,46 (m, 3H) y 7,73 (s, 1H). Se confirmó por tanto que el producto era bencilidenmalonato de di-n-butilo. La pureza del bencilidenmalonato de di-n-butilo resultante, determinada por cromatografía líquida, fue 100%.

Ejemplo de Producción 3

Síntesis de (2-metilfenilmetilen)malonato de dietilo

El producto diana se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se utilizó o-tolualdehído en lugar de benzaldehído, y se utilizó malonato de dietilo en lugar de malonato de dimetilo (rendimiento: 98%). Se analizó el espectro de ¹H-NMR del producto de reacción obtenido utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear, y se encontró que los valores de desplazamiento químico fueron 1,15 (t, 3H), 1,33 (t, 3H), 2,36 (s, 3H), 4,20 (q, 2H), 4,28 (q, 2H), 7,14-7,34 (m, 4H), 7,96 (s, 1H). Se confirmó por tanto que el producto era (2-metilfenilmetilen)malonato de dietilo. La pureza del (2-metilfenilmetilen)malonato de dietilo resultante, determinada por cromatografía líquida, fue 99%.

Ejemplo de Producción 4

Síntesis de (4-metilfenilmetilen)malonato de dimetilo

El producto diana se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se utilizó p-tolualdehído en lugar de benzaldehído (rendimiento: 49%). Se analizó el espectro de ¹H-NMR del producto de reacción obtenido utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear, y se encontró que los valores de desplazamiento químico fueron 2,39 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 7,21 (d, 2H), 7,34 (d, 2H), 7,76 (s, 1H). Se confirmó por tanto que el producto era (4-metilfenilmetilen)malonato de dimetilo. La pureza del (4-metilfenilmetilen)malonato de dimetilo resultante, determinada por cromatografía líquida, fue 100%.

Ejemplo de Producción 5

Síntesis de (1-etilbenciliden)malonato de dietilo

El producto diana se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se utilizó propiofenona en lugar de benzaldehído, y se utilizó malonato de dietilo en lugar de malonato de dimetilo (rendimiento: 8%). Se analizó el espectro de ¹H-NMR del producto de reacción obtenido utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear, y se encontró que los valores de desplazamiento químico fueron 0,92 (t, 2H), 1,00 (t, 3H), 1,31 (t, 3H), 2,76 (q, 2H), 3,92 (q, 2H), 4,27 (q, 2H), 7,15-7,23 (m, 2H), 7,30-7,40 (m, 3H). Se confirmó por tanto que el producto era (1-etilbenciliden)malonato de dietilo. La pureza del (1-etilbenciliden)malonato de dietilo resultante, determinada por cromatografía líquida, fue 99%.

Ejemplo de Producción 6

Síntesis de (1-etilpropiliden)malonato de dietilo

El producto diana se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se utilizó 3-pentanona en lugar de benzaldehído, y se utilizó malonato de dietilo en lugar de malonato de dimetilo (rendimiento: 29%). Se analizó el espectro de ¹H-NMR del producto de reacción obtenido utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear, y se encontró que los valores de desplazamiento químico fueron 1,09 (t, 6H), 2,27 (t, 6H), 2,36 (q, 4H), 4,20 (q, 4H). Se confirmó por tanto que el producto era (1-etilpropiliden)malonato de dietilo. La pureza del (1-etilpropiliden)malonato de dietilo resultante, determinada por cromatografía líquida, fue 100%.

Ejemplo de Producción 7

Síntesis de (2,2-dimetilpropiliden)malonato de dietilo

5 El producto diana se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se utilizó 2,2-dimetilpropionaldehído en lugar de benzaldehído, y se utilizó malonato de dietilo en lugar de malonato de dimetilo (rendimiento: 44%). Se analizó el espectro de ¹H-NMR del producto de reacción obtenido utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear, y se encontró que los valores de desplazamiento químico fueron 1,13 (s, 9H), 1,27 (t, 3H), 1,32 (t, 3H), 4,21 (q, 2H), 4,27 (q, 2H), 6,87 (s, 1H). Se confirmó por tanto que el producto era (2,2-dimetilpropiliden)malonato de dietilo. La pureza del (2,2-dimetilpropiliden)malonato de dietilo resultante, determinada por cromatografía líquida, fue 99%.

10 Ejemplo de Producción 8

Síntesis de (ciclohexilmetilen)malonato de dietilo

15 El producto diana se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se utilizó ciclohexanocarbaldehído en lugar de benzaldehído, y se utilizó malonato de dietilo en lugar de malonato de dimetilo (rendimiento: 44%). Se analizó el espectro de ¹H-NMR del producto de reacción obtenido utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear, y se encontró que los valores de desplazamiento químico fueron 1,22-1,35 (m, 10H), 1,70-1,80 (m, 6H), 2,36-2,44 (m, 1H), 4,22 (q, 2H), 4,28 (q, 2H), 6,78 (d, 1H). Se confirmó por tanto que el producto era (ciclohexilmetilen)malonato de dietilo. La pureza del (ciclohexilmetilen)malonato de dietilo resultante, determinada por cromatografía líquida, fue 100%.

Ejemplo 1

20 Síntesis del componente sólido de catalizador

Un matraz de 500 ml equipado con un agitador, del que la atmósfera interna había sido reemplazada suficientemente por gas nitrógeno, se cargó con 10 g (87,4 mmol) de dietoximagnesio, 55 ml de tolueno, 30 ml de tetracloruro de titanio y 3,8 g (15,3 mmol) de bencilidenmalonato de dietilo. La mezcla se calentó hasta 100°C. Después se hizo reaccionar la mezcla a 100°C durante 90 minutos. Después de la terminación de la reacción, el producto de reacción resultante se lavó cuatro veces con 75 ml de tolueno (100°C). Después de la adición de 10 ml de una disolución en tolueno al 10% en volumen de tetracloruro de titanio, se calentó la mezcla hasta 100°C, y se agitó y se hizo reaccionar durante 15 minutos. Después se lavó la mezcla una vez con tolueno (100°C). Después de repetir la operación anterior dos veces, se lavó la mezcla seis veces con 75 ml de n-heptano (40°C) para obtener un componente sólido de catalizador (A). El componente sólido de catalizador se sometió a separación sólido-líquido, y se determinó el contenido de titanio en el sólido, y se encontró que era 2,9% en peso. El contenido de titanio y el contenido de bencilidenmalonato de dietilo en el sólido se midieron como se describe a continuación.

Contenido de titanio en el sólido

El contenido de titanio en el sólido se midió de acuerdo con JIS M 8301.

Contenido de bencilidenmalonato de dietilo en el sólido

35 El contenido del compuesto donador de electrones interno tal como bencilidenmalonato de dietilo incluido en el componente sólido de catalizador se midió utilizando un cromatógrafo de gases ("GC-14B", fabricado por Shimadzu Corporation) en las siguientes condiciones.

Condiciones de medida

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

Detector: detector de ionización de llama (FID)

Gas portador: helio, caudal: 40 ml/min

Temperatura de medida: cámara de vaporización: 280°C, columna: 225°C, detector: 280°C

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

45 Un autoclave de 2,0 l equipado con un agitador, del que la atmósfera interna había sido reemplazada suficientemente por gas nitrógeno, se cargó con 1,32 mmol de trietilaluminio, 0,13 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS) y el componente sólido en una cantidad equivalente a 0,0026 mmoles de átomos de titanio para obtener un catalizador de polimerización. Después de la adición de 1,5 l de gas hidrógeno y 1,4 l de propileno licuado, se efectuó una polimerización preliminar a 20°C durante 5 minutos. Se calentó la mezcla hasta 70°C, y se polimerizó durante 1 hora. La actividad de polimerización por gramo del componente sólido de

50

catalizador, el contenido soluble en p-xileno (XS) en el polímero resultante y la velocidad de flujo en fusión (MFR) del polímero resultante se muestran en la Tabla 1.

Actividad de polimerización por gramo del componente sólido de catalizador

5 La actividad de polimerización por gramo del componente sólido de catalizador se calculó mediante la siguiente expresión.

Actividad de polimerización (g-pp/g-catalizador) = masa (g) del polímero / masa (g) del componente sólido de catalizador

Medida del contenido de solubles en xileno (XS) en el polímero

10 Un matraz equipado con un agitador se cargó con 4,0 g del polímero (polipropileno) y 200 ml de p-xileno. Se aumentó la temperatura externa para que fuera igual a o más alta que el punto de ebullición (aproximadamente 150°C) del xileno, y el polímero se disolvió a lo largo de 2 horas mientras se mantenía el p-xileno contenido en el matraz a una temperatura (137 a 138°C) más baja que el punto de ebullición. Después se enfrió la disolución hasta 23°C a lo largo de 1 hora, y se separaron por filtración un componente insoluble y un componente soluble. Se recogió una disolución del componente soluble, y el p-xileno se evaporó por calentamiento y secado a presión reducida. El peso del residuo (componente soluble en xileno) se calculó como un valor (% en peso) en relación al peso del polímero (polipropileno), y se tomó como el contenido soluble en xileno (XS).

Velocidad de flujo en fusión (MFR) del polímero

La velocidad de flujo en fusión (MFR) (índice de flujo en fusión) del polímero se midió de acuerdo con ASTM D 1238 (JIS K 7210).

20 Distribución de pesos moleculares del polímero

La distribución de pesos moleculares del polímero se evaluó mediante la relación "Mw/Mn" del peso molecular medio ponderal (Mw) al peso molecular medio numérico (Mn) medidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) ("GPCV2000", fabricado por Waters) en las siguientes condiciones.

Disolvente: o-diclorobenceno (ODCB)

25 Temperatura: 140°C (SEC)

Columna: Shodex GPC UT-806M

Concentración de la muestra: 1 g/l-ODCB (50 mg/50 ml-ODCB)

Cantidad de inyección: 0,5 ml

Caudal: 1,0 ml/min

30 Ejemplo 2

Se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 0,13 mmoles de dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

35 Se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 0,13 mmoles de diisopropildimetoxisilano (DIPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

40 Se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 0,13 mmoles de dietilaminotrietoxisilano (DEATES) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

45 Se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 0,13 mmoles de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno (BMMF) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

5 Se produjo un componente sólido de catalizador, se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles de diisobutilmalonato de dietilo en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 3,9% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2

10 Se produjo un componente sólido de catalizador, se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles de diisopropilsuccinato de dietilo en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,1% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 3

15 Se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 2, excepto que se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 4

20 Se produjo un componente sólido de catalizador, se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles de ftalato de di-n-butilo en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,7% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 5

25 Se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 4, excepto que se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 6

Se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 4, excepto que se utilizaron 0,13 mmoles de dietilaminotrietoxisilano (DEATES) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

30 Ejemplo Comparativo 7

Se efectuó la polimerización de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 4, excepto que se utilizaron 0,13 mmoles de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno (BMMF) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

35 Síntesis del componente sólido de catalizador (B)

40 Se produjo un componente sólido de catalizador (B) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles del bencilidenmalonato de dimetilo obtenido en el Ejemplo de Producción 1 en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,7% en peso, y el contenido de bencilidenmalonato de dimetilo en el componente sólido de catalizador fue 8,3% en peso.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

45 Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (B) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Síntesis del componente sólido de catalizador (C)

Se produjo un componente sólido de catalizador (C) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles del bencilidenmalonato de di-n-butilo obtenido en el Ejemplo de Producción 2 en lugar de

15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 3,1% en peso, y el contenido de bencilidenmalonato de di-n-butilo en el componente sólido de catalizador fue 11,9% en peso.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

- 5 Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (C) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8

- 10 Síntesis del componente sólido de catalizador (D)

Se produjo un componente sólido de catalizador (D) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles del (2-metilfenilmetil)malonato de dietilo obtenido en el Ejemplo de Producción 3 en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 3,0% en peso, y el contenido de (2-metilfenilmetil)malonato de dietilo en el componente sólido de catalizador fue 13,7% en peso.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

- 15 Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (D) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

Síntesis del componente sólido de catalizador (E)

- 25 Se produjo un componente sólido de catalizador (E) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles del (4-metilfenilmetil)malonato de dimetilo obtenido en el Ejemplo de Producción 4 en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 1,6% en peso, y el contenido de (4-metilfenilmetil)malonato de dimetilo en el componente sólido de catalizador fue 16,5% en peso.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

- 30 Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (E) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 10

Síntesis del componente sólido de catalizador (F)

- 35 Se produjo un componente sólido de catalizador (F) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles del (1-etilbenciliden)malonato de dietilo obtenido en el Ejemplo de Producción 5 en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,6% en peso, y el contenido de (1-etilbenciliden)malonato de dietilo en el componente sólido de catalizador fue 9,3% en peso.

- 40 Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (F) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

- 45 Ejemplo 11

Síntesis del componente sólido de catalizador (G)

- 50 Se produjo un componente sólido de catalizador (G) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles del (1-etilpropiliden)malonato de dietilo obtenido en el Ejemplo de Producción 6 en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,9% en peso, y el contenido de (1-etilpropiliden)malonato de dietilo en el componente sólido de

catalizador fue 8,8% en peso.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

- 5 Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (G) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 12

Síntesis del componente sólido de catalizador (H)

- 10 Se produjo un componente sólido de catalizador (H) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles del (2,2-dimetilpropiliden)malonato de dietilo obtenido en el Ejemplo de Producción 7 en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,6% en peso, y el contenido de (2,2-dimetilpropiliden)malonato de dietilo en el componente sólido de catalizador fue 10,8% en peso.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

- 15 Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (H) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 13

- 20 Síntesis del componente sólido de catalizador (I)

- 25 Se produjo un componente sólido de catalizador (I) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles del (ciclohexilmetilen)malonato de dietilo obtenido en el Ejemplo de Producción 14 en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,8% en peso, y el contenido de (ciclohexilmetilen)malonato de dietilo en el componente sólido de catalizador fue 13,3% en peso.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

- 30 Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (I) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 14

Síntesis del componente sólido de catalizador (J)

- 35 Se produjo un componente sólido de catalizador (J) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo y 1,5 mmoles de diisobutilmalonato de dimetilo en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,5% en peso, el contenido de bencilidenmalonato de dietilo en el componente sólido de catalizador fue 9,8% en peso (0,40 mmoles), y el contenido de diisobutilmalonato de dimetilo en el componente sólido de catalizador fue 2,1% en peso (0,09 mmoles).

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

- 40 Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (J) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 15

- 45 Síntesis del componente sólido de catalizador (K)

- 50 Se produjo un componente sólido de catalizador (K) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo y 1,5 mmoles de diisobutilmalonato de dietilo en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,5% en peso, el contenido de bencilidenmalonato de dietilo en el componente sólido de catalizador fue 11,1% en peso (0,45 mmoles), y el contenido de diisobutilmalonato de dietilo en el componente sólido de

catalizador fue 2,4% en peso (0,09 mmoles).

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

5 Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (K) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 16

Síntesis del componente sólido de catalizador (M)

10 Se produjo un componente sólido de catalizador (M) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo y 1,5 mmoles de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,5% en peso, el contenido de bencilidenmalonato de dietilo en el componente sólido de catalizador fue 11,1% en peso (0,45 mmoles), y el contenido de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno en el componente sólido de catalizador fue 4,6% en peso (0,18 mmoles).

15 Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (M) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

20 Ejemplo 17

Síntesis del componente sólido de catalizador (N)

25 Se produjo un componente sólido de catalizador (N) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles de (1-etilpropiliden)malonato de dietilo y 1,5 mmoles de diisobutilmalonato de dimetilo en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,5% en peso, el contenido de (1-etilpropiliden)malonato de dietilo en el componente sólido de catalizador fue 9,6% en peso (0,42 mmoles), y el contenido de diisobutilmalonato de dimetilo en el componente sólido de catalizador fue 3,3% en peso (0,14 mmoles).

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

30 Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (N) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 18

Síntesis del componente sólido de catalizador (O)

35 Se produjo un componente sólido de catalizador (O) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizaron 15,3 mmoles de (2-metilfenilmetilen)malonato de dietilo y 1,5 mmoles de diisobutilmalonato de dimetilo en lugar de 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,4% en peso, el contenido de (2-metilfenilmetilen)malonato de dietilo en el componente sólido de catalizador fue 9,3% en peso (0,35 mmoles), y el contenido de diisobutilmalonato de dimetilo en el componente sólido de catalizador fue 3,1% en peso (0,13 mmoles).

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

45 Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (O) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 19

50 Un matraz de 200 ml equipado con un agitador, del que la atmósfera interna había sido reemplazada suficientemente por gas nitrógeno, se cargó con 5,7 g del componente sólido de catalizador obtenido en el Ejemplo 1 y 70 ml de heptano para preparar una suspensión. Se calentó la suspensión hasta 30°C. Se añadieron secuencialmente a la suspensión 6 mmoles de divinildimetilsilano, 18 mmoles de trietilaluminio y 6 mmoles de

diciclopentildimetoxisilano con agitación. Después de la adición de 15 ml de heptano, se hizo reaccionar la mezcla a 30°C durante 2 horas. Después de la terminación de la reacción, se retiró el líquido sobrenadante por decantación. El componente sólido en el matraz se lavó tres veces con 150 ml de heptano (30°C) para obtener un componente sólido de catalizador (P). El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador fue 1,7% en peso.

5 Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (P) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y no se añadieron 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Específicamente, el catalizador de polimerización estaba formado por el componente sólido de catalizador (P) y trietilaluminio. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 20

Preparación del componente sólido de catalizador (Q)

Un matraz de fondo redondo de 500 ml, del que la atmósfera interna había sido reemplazada suficientemente por nitrógeno, se cargó con 120 ml de h-heptano purificado. Después de la adición de 15 g de cloruro de magnesio anhidro y 106 ml de $Ti(O-n-Bu)_4$, se hizo reaccionar la mezcla a 90°C durante 1,5 horas para obtener una disolución homogénea. Se enfrió la disolución hasta 40°C. Después de la adición de 24 ml de metilhidrogenopolisiloxano (viscosidad: 20 cSt) mientras se mantenía la disolución a 40°C, se sometió la mezcla a una reacción de precipitación durante 5 horas. Un producto sólido precipitado se lavó suficientemente con n-heptano purificado. Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador, del que la atmósfera interna había sido reemplazada suficientemente por nitrógeno, se cargó con 40 g del producto sólido, y se añadió n-heptano purificado al matraz para que la concentración del producto sólido fuera 200 mg/ml. Después de la adición de 12 ml de $SiCl_4$, se hizo reaccionar la mezcla a 90°C durante 3 horas. El producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano purificado, y se añadió n-heptano purificado al matraz para que la concentración del producto de reacción fuera 100 mg/ml.

Después de la adición de 10 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo, se hizo reaccionar la mezcla a 70°C durante 1 hora. El producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano purificado, seguido de la adición de 100 ml de n-heptano purificado. Después de la adición de 20 ml de $TiCl_4$, se hizo reaccionar la mezcla a 95°C durante 3 horas. Después de la terminación de la reacción, se retiró el líquido sobrenadante. Después de la adición de 20 ml de $TiCl_4$, se hizo reaccionar la mezcla a 100°C durante 2 horas. El producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano purificado. El producto sólido resultante se secó a presión reducida para obtener un componente sólido de catalizador (Q) en polvo. El contenido de titanio en el componente sólido de catalizador resultante fue 2,1% en peso, y el contenido de bencilidenmalonato de dietilo en el componente sólido de catalizador resultante fue 15,6% en peso.

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización

Se preparó un catalizador de polimerización y se efectuó una polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente sólido de catalizador (Q) en lugar del componente sólido de catalizador (A), y se utilizaron 0,13 mmoles de diciclopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

| Ejemplo de ensayo | Donador interno | Donador externo | Actividad de polimerización (g-pp/g-catalizador) | XS (% en peso) | MFR (g/10 min) | Mw/Mn |
|-----------------------|------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------|----------------|----------------|-------|
| Ejemplo 1 | Bencilidenmalonato de dietilo | CMDMS | 61.700 | 3,1 | 7,7 | 4,9 |
| Ejemplo 2 | Bencilidenmalonato de dietilo | DCPDMS | 58.800 | 1,5 | 2,0 | 5,3 |
| Ejemplo 3 | Bencilidenmalonato de dietilo | DIPDMS | 54.800 | 2,2 | 4,6 | 5,3 |
| Ejemplo 4 | Bencilidenmalonato de dietilo | DEATES | 41.900 | 2,9 | 29 | 4,5 |
| Ejemplo 5 | Bencilidenmalonato de dietilo | BMMF | 55.600 | 2,2 | 9,5 | 5,0 |
| Ejemplo Comparativo 1 | Diisobutilmalonato de dietilo | CMDMS | 47.700 | 3,1 | 25 | 4,8 |
| Ejemplo Comparativo 2 | Diisopropilsuccinato de dietilo | CMDMS | 27.100 | 1,7 | 6,2 | 7,1 |
| Ejemplo Comparativo 3 | Diisopropilsuccinato de dietilo | DCPDMS | 24.100 | 1,5 | 4,5 | 6,5 |
| Ejemplo Comparativo 4 | Ftalato de di-n-butilo | CMDMS | 58.900 | 1,8 | 4,5 | 5,1 |
| Ejemplo Comparativo 5 | Ftalato de di-n-butilo | DCPDMS | 56.800 | 1,4 | 1,6 | 4,8 |
| Ejemplo Comparativo 6 | Ftalato de di-n-butilo | DEATES | 52.000 | 2,5 | 27 | 4,3 |
| Ejemplo Comparativo 7 | Ftalato de di-n-butilo | BMMF | 45.000 | 1,5 | 7,2 | 4,6 |
| Ejemplo 6 | Bencilidenmalonato de dimetilo | DCPDMS | 45.900 | 1,3 | 2,0 | 4,8 |
| Ejemplo 7 | Bencilidenmalonato de di-n-butilo | DCPDMS | 53.500 | 2,7 | 2,6 | 5,4 |
| Ejemplo 8 | (2-Metilfenilmetil)malonato de dietilo | DCPDMS | 60.500 | 1,9 | 1,7 | 5,0 |
| Ejemplo 9 | (4-Metilfenilmetil)malonato de dimetilo | DCPDMS | 45.000 | 1,4 | 3,7 | 5,5 |
| Ejemplo 10 | (1-Etilbenciliden)malonato de dietilo | DCPDMS | 49.000 | 2,6 | 5,9 | 5,5 |
| Ejemplo 11 | (1-Etilpropiliden)malonato de dietilo | DCPDMS | 52.200 | 2,0 | 2,8 | 6,0 |
| Ejemplo 12 | (2,2-Dimetilpropiliden)malonato de dietilo | DCPDMS | 46.000 | 1,9 | 3,5 | 6,3 |
| Ejemplo 13 | (Ciclohexilmetil)malonato de dietilo | DCPDMS | 47.100 | 2,3 | 2,7 | 5,6 |
| Ejemplo 14 | BDMDE+diisobutilmalonato de dimetilo | DCPDMS | 54.100 | 1,4 | 4,4 | 5,7 |
| Ejemplo 15 | BDMDE+diisobutilmalonato de dietilo | DCPDMS | 54.700 | 1,3 | 2,7 | 6,0 |
| Ejemplo 16 | BDMDE+9,9-bis(metoximetil)fluoreno | DCPDMS | 54.500 | 1,0 | 3,2 | 5,0 |
| Ejemplo 17 | EPDMDE+diisobutilmalonato de dimetilo | DCPDMS | 56.600 | 2,0 | 7,6 | 5,6 |
| Ejemplo 18 | MPhMMDE+diisobutilmalonato de dimetilo | DCPDMS | 58.000 | 1,4 | 3,6 | 6,2 |
| Ejemplo 19 | Bencilidenmalonato de dietilo+DBDMS+TEA+DCPDMS | - | 48.100 | 2,6 | 5,3 | 6,1 |
| Ejemplo 20 | Bencilidenmalonato de dietilo | DCPDMS | 58.900 | 2,4 | 4,9 | 5,8 |

Nota: BDMDE: bencilidenmalonato de dietilo, EPDMDE: (1-etilpropiliden)malonato de dietilo, MPhMMDE: (2-metilfenilmetil)malonato de dietilo
 DBDMS: divinildimetilsilano, TEA: trietilaluminio

El catalizador para polimerización de olefinas según las realizaciones de la invención asegura que un polímero de olefina que tiene propiedades primarias (p.ej., distribución de pesos moleculares y estereorregularidad) similares a las de un polímero a base de olefina obtenido utilizando un componente sólido de catalizador que incluye un éster ftálico puede obtenerse en alto rendimiento sin utilizar un éster ftálico.

REIVINDICACIONES

1. Un componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas que comprende titanio, magnesio, un halógeno y un compuesto de éster representado por una fórmula general (1),



5 en donde R^1 y R^2 son independientemente un átomo o un grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquenilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 20 átomos de carbono, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo
10 que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo y un grupo que contiene silicio, a condición de que R^1 y R^2 son idénticos o bien diferentes, y opcionalmente se unen el uno al otro para formar un anillo, y el número de átomos de carbono de R^2 es 2 o más cuando R^1 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^3 y R^4 son independientemente un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que
15 tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquenilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 20 átomos de carbono, a condición de que R^3 y R^4 son idénticos o bien diferentes.

2. El componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en donde R^1 o R^2 en la fórmula general (1) es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 5 o 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquenilo que tiene 5 o 6 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 10 átomos de carbono.

3. El componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas según la reivindicación 1 o 2, en donde R^1 en la fórmula general (1) es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 6 átomos de carbono, y R^2 en la fórmula general (1) es un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 5 o 6 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 10 átomos de carbono.

4. El componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde R^3 o R^4 en la fórmula general (1) es un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 8 átomos de carbono.

5. Un catalizador para polimerización de olefinas que comprende (I) el componente sólido de catalizador para polimerización de olefinas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y (II) un compuesto de organoaluminio representado por una fórmula general (2),



35 en donde R^5 es un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un halógeno, y p es un número real que satisface $0 < p \leq 3$, a condición de que una pluralidad de R^5 son idénticos o bien diferentes cuando está presente una pluralidad de R^5 .

6. El catalizador para polimerización de olefinas según la reivindicación 5, que comprende además (III) un compuesto donador de electrones externo.

40 7. El catalizador para polimerización de olefinas según la reivindicación 6, en donde el compuesto donador de electrones externo (III) es un compuesto de organosilicio o dos o más compuestos de organosilicio seleccionados de un compuesto de organosilicio representado por una fórmula general (3) y un compuesto de organosilicio representado por una fórmula general (4),



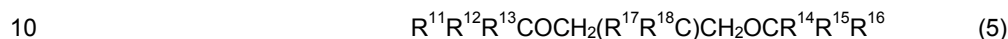
45 en donde R^6 es un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 12 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo alquilamino que tiene 1 a 12 átomos de carbono o un grupo dialquilamino que tiene 1 a 12 átomos de carbono, q es un número entero que satisface $0 \leq q \leq 3$, a condición de que una pluralidad de R^6 son idénticos o bien diferentes cuando q es igual a o mayor que 2, y R^7 es un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de
50 carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, a condición de que una pluralidad de R^7 son idénticos o bien diferentes cuando está presente una pluralidad de R^7 ,



en donde R^8 y R^9 son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo

5 cicloalquilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo, a condición de que R⁸ y R⁹ son idénticos o bien diferentes, y opcionalmente se unen el uno al otro para formar un anillo, R¹⁰ es un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo aliloxi, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o un grupo ariloxi, a condición de que una pluralidad de R¹⁰ son idénticos o bien diferentes cuando está presente una pluralidad de R¹⁰, y s es un número entero de 1 a 3.

8. El catalizador para polimerización de olefinas según la reivindicación 6, en donde el compuesto donador de electrones externo (III) es un diéter representado por una fórmula general (5),



15 en donde R¹¹ a R¹⁶ son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo lineal que tiene 3 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo, a condición de que R¹¹ a R¹⁶ son idénticos o bien diferentes, y R¹⁷ y R¹⁸ son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo, a condición de que R¹⁷ y R¹⁸ son grupos idénticos o bien diferentes, y opcionalmente se unen el uno al otro para formar un anillo.

20 9. El catalizador para polimerización de olefinas según la reivindicación 7, en donde el compuesto de organosilicio es un compuesto de organosilicio o dos o más compuestos de organosilicio seleccionados de feniltrimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, t-butilmetilbis(etilamino)silano, bis(etilamino)dicitohexilsilano, dicitopentilbis(etilamino)silano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano y dietilaminotrietoxisilano.

10. El catalizador para polimerización de olefinas según la reivindicación 8, en donde el diéter es 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano o 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

25 11. Un método para producir un polímero de olefina que comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador para polimerización de olefinas según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10.