

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 215**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2014 PCT/JP2014/053330**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14132805**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2014 E 14756572 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2963065**

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

30 Prioridad:
27.02.2013 JP 2013037833

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.06.2018

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

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

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

ES 2 672 215 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de producción para componente catalizador sólido para polimerizar olefinas, catalizador para polimerizar olefinas y método de producción para olefinas polimerizadas

5 Campo técnico

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

Antecedentes de la técnica

10 Se polimerizó una olefina (p. ej., propileno) utilizando un catalizador de polimerización de olefinas. El polímero de olefina resultante se puede fundir, moldear utilizando una máquina de moldeo, o una máquina de estiramiento y utilizar para una variedad de aplicaciones (p. ej., partes de automóviles, partes de electrodomésticos, recipientes y películas).

15 Un componente catalizador sólido que incluye magnesio, titanio, un compuesto dador de electrones y un átomo de halógeno como componentes esenciales se ha conocido como componente del catalizador de polimerización de olefinas. Se han propuesto varios catalizadores de polimerización de olefinas que incluyen el componente catalizador sólido, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organosilicio.

Se ha deseado un polímero de olefina que exhiba mayor fluidez (índice de fluidez (MFR, por sus siglas en inglés)) cuando se moldea utilizando una máquina de moldeo, o una máquina de estiramiento.

20 El MFR de un polímero de olefina depende en gran parte del peso molecular del polímero de olefina, y un polímero de olefina que tiene un peso molecular bajo tiende a tener un alto MFR. Por lo tanto, el peso molecular de un polímero de olefina se reduce normalmente añadiendo una gran cantidad de hidrógeno durante la polimerización para obtener un polímero de olefina que tiene un alto MFR.

25 En los últimos años, se ha deseado un polímero de olefina que tenga un alto MFR, alta estereorregularidad, un espesor reducido y una alta resistencia física (es decir, excelente rigidez) para producir grandes piezas de electrodomésticos y de automóviles (particularmente un parachoques).

30 En vista de la situación anterior, el solicitante de la presente solicitud propuso un catalizador de polimerización de olefinas y un método de polimerización de olefinas utilizando el catalizador de polimerización de olefinas, incluyendo el catalizador de polimerización de olefinas un componente catalizador sólido, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organosilicio, obteniéndose el componente catalizador sólido poniendo en contacto entre sí un compuesto de magnesio, un compuesto de haluro de titanio tetravalente, un diéster de ácido malónico (compuesto dador de electrones internos) y un diéster de ácido ftálico (compuesto dador de electrones interno) (véase el documento de patente 1 (JP-A-2004-107462)).

Documento de la técnica relacionada

35 Documento de patente

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

Compendio de la invención

Problema técnico

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

45 Según estudios adicionales realizados por los autores de la invención, sin embargo, se encontró que es necesario aumentar la cantidad de cada compuesto dador de electrones internos para obtener un componente catalizador sólido que tenga el contenido de compuesto dador de electrones internos deseado poniendo en contacto simultáneamente dos o más compuestos dadores de electrones internos diferentes con los otros componentes para llevar a cabo una reacción. Como resultado, se forma fácilmente un complejo de exceso de compuesto dador de electrones internos y compuesto de haluro de titanio tetravalente, y la actividad de polimerización y la estereorregularidad del polímero de olefina resultante disminuye fácilmente cuando se utiliza el componente catalizador sólido resultante como componente de un catalizador de polimerización de olefinas.

Además, se ha deseado un catalizador de polimerización de olefinas que pueda producir un polímero de olefina que exhiba una rigidez más alta.

5 Cuando se produce un artículo moldeado grande mediante moldeo por inyección, puede ser necesario utilizar un copolímero de dos o más α -olefinas (p. ej., propileno y etileno) en lugar de un homopolímero de una sola olefina (p. ej., propileno).

10 Por lo tanto, se han deseado un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas y un catalizador de polimerización de olefinas que exhiban excelente sostenibilidad de actividad de polimerización, asegurando así que la actividad de polimerización se puede mantener durante un largo tiempo cuando se polimeriza una sola olefina (p. ej., propileno), y se puede también mantener durante un largo tiempo cuando se someten dos o más olefinas a copolimerización o polimerización de múltiples etapas.

15 Sin embargo, cuando el propileno y otra α -olefina se copolimerizan mediante un proceso de polimerización de múltiples etapas utilizando un catalizador conocido, por ejemplo, la actividad de polimerización disminuye significativamente durante la copolimerización en la segunda etapa o etapa posterior cuando se produce un polímero que tiene alta estereorregularidad mediante la polimerización de propileno de primera etapa (homopolimerización).

20 En vista de la situación anterior, un objeto de la invención es proporcionar un método para producir un nuevo componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que alcanza excelente actividad de polimerización de olefinas y actividad con respecto al hidrógeno durante la polimerización cuando se homopolimeriza o copolimeriza una olefina, y puede producir un polímero de olefina que exhibe un alto MFR, alta estereorregularidad y excelente rigidez mientras se alcanza alta sostenibilidad de actividad de polimerización, y también proporciona un catalizador de polimerización de olefinas y un método para producir un polímero de olefina.

Solución al problema

25 Los autores llevaron a cabo amplios estudios para lograr el objetivo anterior y descubrieron que el objetivo anterior se puede lograr produciendo un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas realizando una primera etapa que pone en contacto entre sí un compuesto de magnesio, un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más primeros compuestos dadores de electrones internos para llevar a cabo una reacción, seguido de lavado, una segunda etapa que pone en contacto uno o más segundos compuestos dadores de electrones internos con un producto obtenido en la primera etapa sin añadir un compuesto de haluro de titanio tetravalente de modo que se cumpla una relación "cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos > cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos", para llevar a cabo una reacción, y una tercera etapa que pone en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente y un tercer compuesto dador de electrones internos con un producto obtenido en la segunda etapa, de modo que se cumpla una relación "cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos \geq cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos", para llevar a cabo una reacción, preparar un catalizador de polimerización de olefinas utilizando el componente catalizador sólido, y hacer reaccionar una olefina utilizando el catalizador de polimerización de olefinas. Este hallazgo ha conducido a la finalización de la invención.

Varios aspectos de la invención proporcionan lo siguiente.

(1) Un método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que incluye:

40 una primera etapa que pone en contacto un compuesto de magnesio, un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más primeros compuestos dadores de electrones internos para llevar a cabo una reacción, seguido de lavado;

45 una segunda etapa que pone en contacto uno o más segundos compuestos dadores de electrones internos con un producto obtenido en la primera etapa sin añadir un compuesto de haluro de titanio tetravalente de modo que se cumpla una relación "cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos > cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos", para llevar a cabo una reacción; y

una tercera etapa que pone en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más terceros compuestos dadores de electrones internos con un producto obtenido en la segunda etapa de modo que se cumpla una relación "cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos \geq cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos", para llevar a cabo una reacción.

50 (2) El método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según (1), en donde el segundo compuesto dador de electrones internos se utiliza de modo que la relación "cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos/cantidad molar del compuesto de magnesio" es de 0,001 a 10.

55 (3) El método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según (1) o (2), en donde el tercer componente dador de electrones internos se utiliza de modo que la relación "cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos/cantidad molar del compuesto de magnesio" es de 0,001 a 10.

(4) El método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según uno cualquiera de (1) a (3),

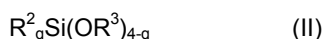
5 en donde el segundo compuesto dador de electrones internos se pone en contacto con el producto obtenido en la primera etapa en un disolvente orgánico inerte para lo que el contenido de compuesto de haluro de titanio tetravalente se mantiene en 0 a 5% en masa.

10 Un catalizador de polimerización de olefinas producido poniendo en contacto entre sí un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según uno cualquiera de (1) a (4), un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente fórmula general (I), y un compuesto dador de electrones externos,



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

15 El catalizador de polimerización de olefinas según (5), en donde el compuesto dador de electrones externos es uno o más compuestos de organosilicio seleccionados de un compuesto de organosilicio representado por la siguiente fórmula general (II) y un compuesto de organosilicio representado por la siguiente fórmula general (III),



20 en donde R^2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, o un grupo aralquilo, siempre que una pluralidad de R^2 sea idéntica o diferente cuando esté presente una pluralidad de R^2 , R^3 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, siempre que una pluralidad de R^3 sea idéntica o diferente cuando esté presente una pluralidad de R^3 , y q es un número entero de 0 a 3,



25 en donde R^4 y R^5 son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo, siempre que R^4 y R^5 sean idénticos o diferentes, y opcionalmente se unan entre sí para formar un anillo, R^6 es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo aliloxi, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, o un grupo ariloxi, siempre que una pluralidad de R^6 sea idéntica o diferente cuando esté presente una pluralidad de R^6 , y s es un número entero de 1 a 3.

35 (5) Un método para producir un polímero de olefina que incluye polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según (5) o (6).

Efectos ventajosos de la invención

40 Los aspectos de la invención proporcionan por lo tanto un nuevo componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que logra excelente actividad de polimerización de olefinas y actividad con respecto al hidrógeno durante la polimerización cuando se homopolimeriza o copolimeriza una olefina, y puede producir un polímero de olefina que exhibe un alto MFR, alta estereorregularidad, y excelente rigidez mientras se logra alta sostenibilidad de la actividad de polimerización, y también proporciona un método para producir un catalizador de polimerización de olefinas y un método para producir un polímero de olefina.

Descripción de las realizaciones

45 A continuación se describe un método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas (de aquí en adelante se puede denominar "método de producción") según una realización de la invención.

50 El método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención incluye: una primera etapa que pone en contacto entre sí un compuesto de magnesio, un compuesto de haluro de titanio tetravalente, y uno o más primeros compuestos dadores de electrones internos para llevar a cabo una reacción, seguido de lavado; una segunda etapa que pone en contacto uno o más segundos compuestos dadores de electrones internos con un producto obtenido en la primera etapa sin añadir un compuesto de haluro de titanio tetravalente de modo que se cumpla una relación "cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos > cantidad molar del segundo el compuesto dador de electrones internos", para llevar a cabo una reacción; y una tercera etapa que pone en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más terceros compuestos dadores de electrones internos con un producto obtenido en la segunda etapa de modo que se cumpla

una relación "cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos \geq cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos", para llevar a cabo una reacción.

Primera etapa

- 5 El compuesto de magnesio utilizado en relación con el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención puede ser uno o más compuestos de magnesio seleccionados de un dialcoximagnesio, un dihaluro de magnesio y un haluro de alcoximagnesio.

Entre estos compuestos de magnesio, se prefieren un dialcoximagnesio y un dihaluro de magnesio. Ejemplos específicos del dialcoximagnesio y el dihaluro de magnesio incluyen dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, dibutoximagnesio, etoximetoximagnesio, etoxipropoximagnesio, butoxietoximagnesio, dicloruro de magnesio, dibromuro de magnesio y diioduro de magnesio. Entre estos, son particularmente preferibles dietoximagnesio y dicloruro de magnesio.

El dialcoximagnesio puede ser un dialcoximagnesio obtenido haciendo reaccionar magnesio metálico con un alcohol en presencia de un halógeno, o un compuesto metálico que contiene halógeno.

- 15 Es preferible utilizar un dialcoximagnesio granular o en polvo cuando se implementa el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención. El dialcoximagnesio puede tener una forma indefinida o una forma esférica.

20 Cuando se utiliza un dialcoximagnesio esférico, el polvo de polímero resultante tiene una forma de partícula mejor (más esférica) y una distribución de tamaño de partícula más estrecha. Esto hace posible mejorar la capacidad de manejo del polvo de polímero producido durante la polimerización y eliminar la aparición de un problema (p. ej., obstrucción) debido a un polvo fino incluido en el polvo de polímero.

El dialcoximagnesio esférico no necesita necesariamente tener una forma esférica perfecta, pero puede tener una forma elíptica o una forma similar a la patata. Es preferible que las partículas de dialcoximagnesio tengan una esfericidad de 3 o menos, más preferiblemente de 1 a 2, y aún más preferiblemente de 1 a 1,5.

- 25 Obsérvese que el término "esfericidad" utilizado en la presente memoria en relación con las partículas de dialcoximagnesio se refiere a un valor obtenido fotografiando 500 o más partículas de dialcoximagnesio utilizando un microscopio electrónico de barrido, que procesa las partículas fotografiadas utilizando un software de análisis de imágenes para determinar el área S y la longitud circunferencial L de cada partícula de dialcoximagnesio, que calcula la esfericidad de cada partícula de dialcoximagnesio utilizando la siguiente expresión, y que calcula el valor medio aritmético de la misma. La esfericidad se acerca a 1 cuando la forma de la partícula se acerca a un círculo verdadero.

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

- 35 El tamaño medio de partícula D50 (es decir, el tamaño de partícula al 50% en la distribución volumétrica acumulada de tamaño de partícula) del dialcoximagnesio medido que utiliza un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción láser/dispersión es preferiblemente de 1 a 200 μm , y más preferiblemente de 5 a 150 μm .

El tamaño medio de partícula del dialcoximagnesio esférico es preferiblemente de 1 a 100 μm , más preferiblemente de 5 a 60 μm , y aún más preferiblemente de 10 a 50 μm .

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

- 40 Específicamente, es preferible que el dialcoximagnesio tenga un contenido de partículas que tengan un tamaño de partícula (medido utilizando un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción láser/dispersión) igual o inferior a 5 μm de 20% o menos, y más preferiblemente de 10% o menos. Es preferible que el dialcoximagnesio tenga un contenido de partículas que tengan un tamaño de partícula (medido utilizando un analizador de distribución de tamaño de partículas por difracción láser/dispersión) igual o superior a 100 μm de 10% o menos, y más preferiblemente de 5% o menos.

La distribución de tamaño de partícula $\ln(D90/D10)$ (donde, D90 es el tamaño de partícula al 90% en la distribución volumétrica acumulada de tamaño de partícula, y D10 es el tamaño de partícula al 10% en la distribución volumétrica acumulada de tamaño de partícula) del dialcoximagnesio es preferiblemente 3 o menos, y más preferiblemente 2 o menos.

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

Cuando se implementa el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, es preferible que el compuesto de magnesio se utilice en forma de una

disolución o una suspensión cuando se somete a la reacción. Cuando el compuesto de magnesio se utiliza en forma de una disolución o una suspensión, la reacción prosigue ventajosamente.

5 Cuando el compuesto de magnesio es sólido, el compuesto de magnesio se puede disolver en un disolvente que puede disolver el compuesto de magnesio para preparar una disolución de compuesto de magnesio, o se puede suspender en un disolvente que no puede disolver el compuesto de magnesio para preparar una suspensión de compuesto de magnesio.

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

Ejemplos de un compuesto que puede disolver el compuesto de magnesio sólido incluyen al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un alcohol, un éter, y un éster.

15 Ejemplos específicos del compuesto que puede disolver el compuesto de magnesio sólido incluye alcoholes que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, 2-etilhexanol, octanol, dodecanol, alcohol octadecílico, alcohol oleílico, alcohol bencílico, alcohol fenilético, alcohol cumílico, alcohol isopropílico, alcohol isopropilbencílico y etilenglicol, alcoholes que contienen halógeno que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como triclorometanol, tricloroetanol, y triclorohexanol, éteres que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, tales como metil éter, etil éter, isopropil éter, butil éter, amil éter, tetrahydrofurano, etil bencil éter, dibutil éter, anisol y difenil éter, ésteres de ácidos con metal tales tetraetoxititanio, tetra-n-propoxititanio, tetraisopropoxititanio, tetrabutoxititanio, tetrahexoxititanio, tetrabutoxizirconio y tetraetoxizirconio.

20 Entre estos, se prefieren alcoholes tales como etanol, propanol, butanol y 2-etilhexanol, y se prefiere particularmente 2-etilhexanol.

25 Ejemplos de un medio que no puede disolver el compuesto de magnesio sólido incluyen uno o más disolventes seleccionados de un disolvente hidrocarbonado saturado y un disolvente hidrocarbonado insaturado que no disuelven un compuesto de magnesio.

30 El disolvente hidrocarbonado saturado y el disolvente hidrocarbonado insaturado son seguros y tienen una gran versatilidad industrial. Ejemplos del disolvente hidrocarbonado saturado y del disolvente de 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 de hidrocarbonados alicíclicos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tales como ciclohexano, etilciclohexano y decahidronaftaleno, y compuestos de hidrocarbonados aromáticos que tienen un punto de ebullición de 50 a 200°C, tal como tolueno, xileno y etilbenceno. Entre estos, son preferibles 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.

35 El compuesto de haluro de titanio tetravalente utilizado en la primera etapa incluido en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención no está particularmente limitado, pero es preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de un haluro de titanio y un haluro de alcoxititanio representado por la siguiente fórmula general (IV).



40 en donde R^7 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno (p. ej., átomo de cloro, átomo de bromo, o átomo de yodo), y r es un número entero de 0 a 3.

Ejemplos del haluro de titanio incluyen tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, y tetrayoduro de titanio.

45 Ejemplos del haluro de alcoxititanio incluyen tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de propoxititanio, tricloruro de n-butoxititanio, dicloruro de dimetoxititanio, dicloruro de dietoxititanio, dicloruro de dipropoxititanio, dicloruro de di-n-butoxititanio, cloruro de trimetoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de tripropoxititanio y cloruro de tri-n-butoxititanio.

Entre estos, se prefieren tetrahaluros de titanio, y es más preferible tetracloruro de titanio.

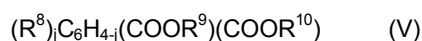
Estos compuestos de titanio se pueden utilizar solos o en combinación.

50 Uno o más primeros compuestos dadores de electrones internos se utilizan en la primera etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención.

El primer componente dador de electrones internos es preferiblemente un compuesto orgánico que incluye átomos de oxígeno o átomo de nitrógeno. El primer compuesto dador de electrones internos puede ser uno o más

compuestos seleccionados de un alcohol, un fenol, un éter, un éster, una cetona, un haluro de ácido, un aldehído, una amina, una amida, un nitrilo, un isocianato, un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C o un enlace Si-N-C.

- 5 Un compuesto de éter (p. ej., monoéter, diéter y éter carbonato) y un éster (p. ej., éster de ácido monocarboxílico y éster de ácido policarboxílico) son más preferibles como el primer compuesto dador de electrones internos. El primer compuesto dador de electrones internos es todavía más preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de un éster de ácido policarboxílico aromático (p. ej., diéster de ácido dicarboxílico aromático), un éster de ácido policarboxílico alifático, un éster de ácido policarboxílico alicíclico, un diéter y un éter carbonato.
- 10 Ejemplos del diéster de ácido dicarboxílico aromático que se pueden utilizar en relación con el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (V).



- 15 en donde R^8 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o un átomo de halógeno, R^9 y R^{10} son un grupo alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, siempre que R^9 y R^{10} sean idénticos o diferentes, y j, que es el número de sustituyentes R^8 , es 0, 1 o 2, siempre que R^8 sean idénticos o diferentes cuando j es 2.

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

- 20 Ejemplos del átomo de halógeno representado por R^8 incluye uno o más átomos seleccionados de un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

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

- 25 R^8 es preferiblemente un grupo metilo, un átomo de bromo, o un átomo de fluor, y más preferiblemente un grupo metilo o un átomo de bromo.

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

- 30 Ejemplo del grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono incluye un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo neopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo isohexilo, un grupo 2,2-dimetilbutilo, un grupo 2,2-dimetilpentilo, un grupo isooctilo, un grupo 2,2-dimetilhexilo, un grupo n-nonilo, un grupo isononilo, un grupo n-decilo, un grupo isodecilo y un grupo n-dodecilo. Entre estos, son preferibles un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo neopentilo, un grupo isohexilo y un grupo isooctilo (particularmente un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo y un grupo neopentilo).

- 35 j (es decir, el número de sustituyentes R^8) en el diéster de ácido dicarboxílico aromático representado por la fórmula general (V) es 0, 1, ó 2, siempre que R^8 (dos R^8) son idénticos o diferentes cuando j es 2.

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

- 40 Cuando j es 1, es preferible que R^8 en el diéster de ácido dicarboxílico aromático representado por la fórmula general (V) sustituya el átomo de hidrógeno en la posición 3, 4 o 5 del anillo de benceno.

Cuando j es 2, es preferible que R^8 en el diéster de ácido dicarboxílico aromático representado por la fórmula general (V) sustituya el átomo de hidrógeno en la posición 4 o 5 del anillo de benceno.

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

- Entre estos, son preferibles ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-n-pentilo, ftalato de diisopentilo, ftalato de dineopentilo, ftalato de di-n-hexilo, ftalato de (etil)n-propilo, ftalato de etilisopropilo, ftalato de (etil)n-butilo, ftalato de etilisobutilo, 4-metilftalato de dietilo, 4-metilftalato de di-n-propilo, 4-metilftalato de diisobutilo, 4-bromoftalato de diisobutilo, 4-bromoftalato de diisopentilo, 4-bromoftalato de dineopentilo, y similares, y son más preferibles ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato di-n-butilo, ftalato diisobutilo, ftalato de (etil)n-propilo, ftalato de etilisopropilo, ftalato de (etil)n-butilo, ftalato de etilisobutilo, 4-metilftalato de dietilo, 4-metilftalato de di-n-propilo, 4-metilftalato de diisobutilo, 4-bromoftalato de diisobutilo, 4-bromoftalato de diisopentilo y 4-bromoftalato de dineopentilo.
- 5 Ejemplos del éster de ácido policarboxílico alifático que se puede utilizar como el primer compuesto dador de electrones internos incluye un éster de ácido policarboxílico alifático saturado y un éster de ácido policarboxílico alifático insaturado.
- 10 Ejemplos del éster de ácido policarboxílico alifático saturado incluyen un diéster de ácido malónico, un diéster de ácido succínico, un diéster de ácido fumárico, un diéster de ácido adípico y un diéster de ácido glutárico.
- 15 El éster de ácido policarboxílico alifático saturado es preferiblemente un compuesto, o dos o más compuestos, seleccionados de un diéster de ácido malónico, un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, un diéster de ácido malónico sustituido con alquileo y un diéster de ácido succínico.
- Ejemplos del éster de ácido policarboxílico alifático insaturado incluyen un diéster de ácido maleico.
- 20 El éster de ácido policarboxílico alifático insaturado es preferiblemente un compuesto, o dos o más compuestos, seleccionados de un diéster de ácido maleico y un diéster de ácido maleico sustituido con alquilo.
- Ejemplos del diéster de ácido succínico que se pueden utilizar como el primer compuesto dador de electrones internos incluyen succinato de dietilo, succinato de dibutilo, metilsuccinato de dietilo y 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo. Entre estos, son preferibles succinato de dietilo y 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo.
- 25 Ejemplos del diéster de ácido maleico que se pueden utilizar como el primer compuesto dador de electrones internos incluyen maleato de dietilo, maleato de di-n-propilo, maleato de diisopropilo, maleato de di-n-butilo, maleato de diisobutilo, maleato de di-n-pentilo, maleato de dineopentilo, maleato de dihexilo y maleato de dioctilo. Entre estos, son preferibles maleato de dietilo, maleato de di-n-butilo y maleato de diisobutilo.
- 30 Ejemplos del diéster de ácido maleico sustituido con alquilo que se pueden utilizar como el primer compuesto dador de electrones internos incluyen isopropilbromomaleato de dietilo, butilbromomaleato de dietilo, isobutilbromomaleato de dietilo, diisopropilmaleato de dietilo, dibutilmaleato de dietilo, diisobutilmaleato de dietilo, diisopentilmaleato de dietilo, isopropilisobutilmaleato de dietilo, isopropilisopentilmaleato de dimetilo, (3-cloro-n-propil)maleato de dietilo, bis(3-bromo-n-propil)maleato de dietilo, dimetilmaleato de dibutilo, y dietilmaleato de dibutilo. Entre estos, son preferibles dimetilmaleato de dibutilo, dietilmaleato de dibutilo, y diisobutilmaleato de dietilo.
- 35 Ejemplos del diéster de ácido malónico que se puede utilizar como el primer compuesto dador de electrones internos incluye malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de di-n-propilo, malonato de diisopropilo, malonato de di-n-butilo, malonato de diisobutilo, y malonato de dineopentilo. Entre estos, son preferibles malonato de dimetilo, malonato de dietilo, y malonato de diisobutilo.
- Un diéster de ácido malónico sustituido es preferible como primer compuesto dador de electrones internos.
- 40 Ejemplos del diéster de ácido malónico sustituido que se puede utilizar como el primer compuesto dador de electrones internos incluyen un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, un diéster de ácido malónico sustituido con halógeno, y un diéster de ácido malónico sustituido con haluro de alquilo. Entre estos, son preferibles un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, y un diéster de ácido malónico sustituido con halógeno, y es más preferible un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo.
- 45 Ejemplos del diéster de ácido malónico sustituido con alquilo incluyen uno o más compuestos seleccionados de diésteres de ácido monoalquilmalónico tales como metilmalonato de dimetilo, metilmalonato de dietilo, metilmalonato de dipropilo, metilmalonato de diisopropilo, metilmalonato de dibutilo, metilmalonato de diisobutilo, metilmalonato de dineopentilo, etilmalonato de dimetilo, etilmalonato de dietilo, etilmalonato de dipropilo, etilmalonato de diisopropilo, etilmalonato de dibutilo, etilmalonato de diisobutilo, etilmalonato de dineopentilo, propilmalonato de dimetilo, isopropilmalonato de dietilo, isopropilmalonato de dipropilo, isopropilmalonato de diisopropilo, isopropilmalonato de dibutilo, isopropilmalonato de diisobutilo, isopropilmalonato de dineopentilo, isobutilmalonato de dimetilo, isobutilmalonato de dietilo, isobutilmalonato de dipropilo, isobutilmalonato de diisopropilo, isobutilmalonato de dibutilo, isobutilmalonato de diisobutilo, isobutilmalonato de dineopentilo, isopentilmalonato de dimetilo, isopentilmalonato de dietilo, isopentilmalonato de dipropilo, isopentilmalonato de diisopropilo, isopentilmalonato de dibutilo, isopentilmalonato de diisobutilo e isopentilmalonato de dineopentilo, diésteres de ácido dialquilmalónico tales como ciclopentilmetilmalonato de dimetilo, ciclopentilmetilmalonato de dietilo, ciclopentilmetilmalonato de dipropilo, ciclopentilmetilmalonato de diisopropilo, ciclopentilmetilmalonato de dibutilo, ciclopentilmetilmalonato de diisobutilo, ciclopentilmetilmalonato de dineopentilo, ciclopentiletilmalonato de dimetilo, ciclopentiletilmalonato de
- 50
- 55

dietilo, ciclopentiletilmalonato de dipropilo, ciclopentiletilmalonato de diisopropilo, ciclopentiletilmalonato de dibutilo, ciclopentiletilmalonato de diisobutilo, ciclopentiletilmalonato de dineopentilo, ciclopentilpropilmalonato de dimetilo, ciclopentilisopropilmalonato de dietilo, ciclopentilisopropilmalonato de dipropilo, ciclopentilisopropilmalonato de diisopropilo, ciclopentilisopropilmalonato de dibutilo, ciclopentilisopropilmalonato de diisobutilo, ciclopentilisopropilmalonato de dineopentil, ciclopentiloisobutilmalonato de dimetilo, ciclopentilisobutilmalonato de dietilo, ciclopentilisobutilmalonato de dipropilo, ciclopentilisobutilmalonato de diisopropilo, ciclopentilisobutilmalonato de dibutilo, ciclopentilisobutilmalonato de diisobutilo, ciclopentilisobutilmalonato de dineopentilo, ciclopentilisopentilmalonato de dietilo, ciclopentilisopentilmalonato de dipropilo, ciclopentilisopentilmalonato de diisopropilo, ciclopentilisopentilmalonato de dibutilo, ciclopentilisopentilmalonato de diisobutilo, ciclopentilisopentilmalonato de dineopentilo, ciclohexilmetilmalonato de dimetilo, ciclohexilmetilmalonato de dietilo, ciclohexilmetilmalonato de dipropilo, ciclohexilmetilmalonato de diisopropilo, ciclohexilmetilmalonato de dibutilo, ciclohexilmetilmalonato de diisobutilo, ciclohexilmetilmalonato de dineopentilo, ciclohexiletilmalonato de dimetilo, ciclohexiletilmalonato de dietilo, ciclohexiletilmalonato de dipropilo, ciclohexiletilmalonato de diisopropilo, ciclohexiletilmalonato de dibutilo, ciclohexiletilmalonato de diisobutilo, ciclohexiletilmalonato de dineopentil, ciclohexilpropilmalonato de dimetilo, ciclohexilisopropilmalonato de dietilo, ciclohexilisopropilmalonato de dipropilo, ciclohexilisopropilmalonato de diisopropilo, ciclohexilisopropilmalonato de dibutilo, ciclohexilisopropilmalonato de diisobutilo, ciclohexilisopropilmalonato de dineopentilo, ciclohexilisobutilmalonato de dimetilo, isobutilmalonato de dietilo, ciclohexilisobutilmalonato de dipropilo, ciclohexilisobutilmalonato de diisopropilo, ciclohexilisobutilmalonato de dibutilo, ciclohexilisobutilmalonato de diisobutilo, ciclohexilisobutilmalonato de dineopentilo, ciclohexilisopenilmalonato de dimetilo, ciclohexilisopentilmalonato de dietilo, ciclohexilisopentilmalonato de dipropilo, ciclohexilisopentilmalonato de diisobutilo, ciclohexilisopentilmalonato de dibutilo, ciclohexilisopentilmalonato de diisobutilo, ciclohexilisopentilmalonato de dineopentilo, fenilmetilmalonato de dimetilo, fenilmetilmalonato de dietilo, fenilmetilmalonato de dipropilo, fenilmetilmalonato de diisopropilo, fenilmetilmalonato de dibutilo, fenilmetilmalonato de diisobutilo, fenilmetilmalonato de dineopentilo, feniletilmalonato de dimetilo, feniletilmalonato de dietilo, feniletilmalonato de dipropilo, feniletilmalonato de diisopropilo, feniletilmalonato de dibutilo, feniletilmalonato de diisobutilo, feniletilmalonato de dineopentilo, fenilpropilmalonato de dimetilo, fenilisopropilmalonato de dietilo, fenilisopropilmalonato de diisobutilo, fenilisopropilmalonato de dineopentilo, fenilisobutilmalonato de dimetilo, fenilisobutilmalonato de dietilo, fenilisobutilmalonato de dipropilo, fenilisobutilmalonato de diisopropilo, fenilisobutilmalonato de dibutilo, fenilisobutilmalonato de diisobutilo, fenilisobutilmalonato de dineopentilo, fenilisopentilmalonato de dimetilo, fenilisopentilmalonato de dietilo, fenilisopentilmalonato de dipropilo, fenilisopentilmalonato de diisopropilo, fenilisopentilmalonato de dibutilo, fenilisopentilmalonato de diisobutilo, fenilisopenantilmalonato de dineopentilo, diisopropilmalonato de dimetilo, diisopropilmalonato de dietilo, diisopropilmalonato de dipropilo, diisopropilmalonato de diisopropilo, diisopropilmalonato de dibutilo, diisopropilmalonato de diisobutilo, diisopropilmalonato de dineopentilo, diisopropilmalonato de dimetilo, diisobutilmalonato de dietilo, diisobutilmalonato de dipropilo, diisobutilmalonato de diisopropilo, diisobutilmalonato de dibutilo, diisobutilmalonato de diisobutilo, diisobutilmalonato de dineopentilo, diisopentilmalonato de dimetilo, diisopentilmalonato de dietilo, diisopentilmalonato de dipropilo, diisopentilmalonato de diisopropilo, diisopentilmalonato de dibutilo, diisopentilmalonato de diisobutilo, diisopentilmalonato de dineopenilo, isopropilisobutilmalonato de dimetilo, isopropilisobutilmalonato de dietilo, isopropilisobutilmalonato de dipropilo, isopropilisobutilmalonato de diisopropilo, isopropilisobutilmalonato de dibutilo, isopropilisobutilmalonato de diisobutilo, isopropilisobutilmalonato de dineopentilo, isopropilisopentilmalonato de dimetilo, isopropilisopentilmalonato de dietilo, isopropilisopentilmalonato de dipropilo, isopropilisopentilmalonato de diisopropilo, isopropilisopentilmalonato de dibutilo y isopropilisopentilmalonato de diisobutilo, y diésteres de ácido de alquilidenmalónico tales como propilidenmalonato de dimetilo, propilidenmalonato de dietilo, propilidenmalonato de di-n-propilo, propilidenmalonato de diisobutilo, propilidenmalonato de di-n-butilo, butilidenmalonato de dimetilo, butilidenmalonato de dietilo, butilidenmalonato de di-n-propilo, butilidenmalonato de diisobutilo, butilidenmalonato de di-n-butilo, pentilidenmalonato de dimetilo, pentilidenmalonato de dietilo, pentilidenmalonato de di-n-propilo, pentilidenmalonato de diisobutilo, pentilidenmalonato de di-n-butilo, hexilidenmalonato de dimetilo, hexilidenmalonato de dietilo, hexilidenmalonato de diisobutilo, hexilidenmalonato de di-n-butilo, (2-metilpropiliden)malonato de dimetilo, (2-metilpropiliden)malonato de dietilo, (2-metilpropiliden)malonato de di-n-propilo, (2-metilpropiliden)malonato de diisobutilo, (2-metilpropiliden)malonato de di-n-butilo, (2,2-dimetilpropiliden)malonato de dietilo, (2-metilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-metilbutiliden)malonato de dietilo, (2-metilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-metilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2-metilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2-etilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-etilbutiliden)malonato de dietilo, (2-etilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-etilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2-etilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2-etilpentiliden)malonato de dimetilo, (2-etilpentiliden)malonato de dietilo, (2-etilpentiliden)malonato de di-n-propilo, (2-etilpentiliden)malonato de diisobutilo, (2-etilpentiliden)malonato de di-n-butilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de dietilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2-isopropilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (3-metilbutiliden)malonato de dimetilo, (3-metilbutiliden)malonato de dietilo, (3-metilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (3-metilbutiliden)malonato de diisobutilo, (3-metilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de dimetilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de dietilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2,3-dimetilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2-n-propilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-n-propilbutiliden)malonato de dietilo, (2-n-propilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2-n-

propilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de dimetilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de dietilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de di-n-propilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de diisobutilo, (2-isobutil-3-metilbutiliden)malonato de di-n-butilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de dimetilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de dietilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de di-n-propilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de diisobutilo, (2-n-butilpentiliden)malonato de di-n-butilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de dimetilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de dietilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de di-n-propilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de diisobutilo, (2-n-pentilhexiliden)malonato de di-n-butilo, (ciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (ciclohexilmetilen)malonato de dietilo, (ciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (ciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo, (ciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo, (ciclopentilmetilen)malonato de dimetilo, (ciclopentilmetilen)malonato de dietilo, (ciclopentilmetilen)malonato de di-n-propilo, (ciclopentilmetilen)malonato de diisobutilo, (ciclopentilmetilen)malonato de di-n-butilo, (1-metilpropiliden)malonato de dimetilo, (1-metilpropiliden)malonato de dietilo, (1-metilpropiliden)malonato de di-n-propilo, (1-metilpropiliden)malonato de diisobutilo, (1-metilpropiliden)malonato de di-n-butilo, (1-etilpropiliden)malonato de dietilo, (di-t-butilmetilen)malonato de dimetilo, (di-t-butilmetilen)malonato de dietilo, (di-t-butilmetilen)malonato de di-n-propilo, (di-t-butilmetilen)malonato de diisobutilo, (di-t-butilmetilen)malonato de di-n-butilo, (diisobutilmetilen)malonato de dimetilo, (diisobutilmetilen)malonato de dietilo, (diisobutilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diisobutilmetilen)malonato de diisobutilo, (diisobutilmetilen)malonato de di-n-butilo, (diisopropilmetilen)malonato de dimetilo, (diisopropilmetilen)malonato de dietilo, (diisopropilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diisopropilmetilen)malonato de diisobutilo, (diisopropilmetilen)malonato de di-n-butilo, (diciclopentilmetilen)malonato de dimetilo, (diciclopentilmetilen)malonato de dietilo, (diciclopentilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diciclopentilmetilen)malonato de diisobutilo, (diciclopentilmetilen)malonato de di-n-butilo, (diciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (diciclohexilmetilen)malonato de dietilo, (diciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (diciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo, (diciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo, bencilidenmalonato de dimetilo, bencilidenmalonato de dietilo, bencilidenmalonato de di-n-propilo, bencilidenmalonato de diisobutilo, bencilidenmalonato de di-n-butilo, (1-metilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-metilbenciliden)malonato de dietilo, (1-metilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-metilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-metilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-etilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-etilbenciliden)malonato de dietilo, (1-etilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-etilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-etilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-propilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-n-propilbenciliden)malonato de dietilo, (1-n-propilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-n-propilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-n-propilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de dietilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-isopropilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de dietilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-n-butilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de dietilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-isobutilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de dietilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-t-butilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (1-n-pentilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-n-pentilbenciliden)malonato de dietilo, (1-n-pentilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-n-pentilbenciliden)malonato de diisobutilo, (1-n-pentilbenciliden)malonato de di-n-butilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de dimetilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de dietilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de di-n-propilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de diisobutilo, (2-metilfenilmetilen)malonato de di-n-butilo, (4-metilfenilmetilen)malonato de dimetilo, (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de dimetilo, (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de dietilo, (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de di-n-propilo, (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de diisobutilo, (2,6-dimetilfenilmetilen)malonato de di-n-butilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de dimetilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de dietilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de di-n-propilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de diisobutilo, (1-metil-1-(2-metilfenil)metilen)malonato de di-n-butilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de dietilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo, (2-metilciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de dimetilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de di-n-propilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de diisobutilo, (2,6-dimetilciclohexilmetilen)malonato de di-n-butilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de dimetilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de dietilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de di-n-propilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de diisobutilo, (1-metil-1-(2-metilciclohexil)metilen)malonato de di-n-butilo, (naftilmetilen)malonato de dimetilo, (naftilmetilen)malonato de dietilo, (naftilmetilen)malonato de di-n-propilo, (naftilmetilen)malonato de diisobutilo, (naftilmetilen)malonato de di-n-butilo, (1-n-hexilbenciliden)malonato de dimetilo, (1-n-hexilbenciliden)malonato de dietilo, (1-n-hexilbenciliden)malonato de di-n-propilo, (1-n-hexilbenciliden)malonato de diisobutilo y (1-n-hexilbenciliden)malonato de di-n-butilo.

Entre estos, son preferibles diésteres de ácido dialquilmalónico y diésteres de ácido alquilidenmalónico, y son más preferibles diésteres de ácido dialquilmalónico tales como etilciclopentilmalonato de dimetilo, etilciclopentilmalonato de dietilo, diisobutilmalonato de dimetilo y diisobutilmalonato de dietilo y diésteres de ácido alquilidenmalónico tales como bencilidenmalonato de dimetilo y bencilidenmalonato de dietilo.

Ejemplos del éster de ácido policarboxílico alicíclico incluyen un éster de ácido policarboxílico alicíclico saturado y un éster de ácido policarboxílico alicíclico insaturado.

5 Ejemplos específicos del éster de ácido policarboxílico alicíclico incluyen un diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico y un diéster de ácido cicloalquenodicarboxílico.

10 Ejemplos del diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico que se pueden utilizar como el primer compuesto dador de electrones internos incluyen un diéster de ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclopentano-1,3-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, un diéster de ácido cicloheptano-1,2-dicarboxílico, un diéster de ácido cicloheptano-1,2-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclooctano-1,2-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclooctano-1,3-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclononano-1,2-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclononano-1,3-dicarboxílico, un diéster de ácido ciclodecano-1,2-dicarboxílico y un diéster de ácido ciclodecano-1,3-dicarboxílico.

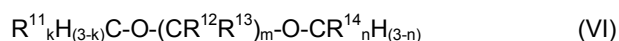
15 Entre estos, son preferibles compuestos que tienen una estructura de diéster de ácido cicloalcano-1,2-dicarboxílico, tales como, ciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo, ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, ciclopentano-1,2-dicarboxilato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

20 Ejemplos de un diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico sustituido (en el que algunos de los átomos de hidrógeno del grupo cicloalquilo están sustituidos con un grupo alquilo o similar) que se pueden utilizar como el primer compuesto dador de electrones internos incluyen 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, 5-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo, 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo y 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo.

25 Ejemplos del diéster de ácido cicloalquenodicarboxílico que se puede utilizar como el primer compuesto dador de electrones interno incluyen un diéster de ácido ciclopentenodicarboxílico, un diéster de ácido ciclohexenodicarboxílico, un diéster de ácido cicloheptenodicarboxílico, un diéster de ácido ciclooctenodicarboxílico, un diéster de ácido ciclodecenodicarboxílico y un diéster de ácido bifenildicarboxílico.

30 Ejemplos específicos del diéster de ácido cicloalquenodicarboxílico incluyen diésteres de ácido 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico tales como 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dimetilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dihexilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diheptilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dioctilo, 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de didecilo, 1-ciclohexeno-1,3-dicarboxilato de dietilo y 1-ciclohexeno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo, diésteres de ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico tales como 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dimetilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-butilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dihexilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de diheptilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dioctilo, 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de didecilo, 4-ciclohexeno-1,3-dicarboxilato de dietilo y 4-ciclohexeno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo, diésteres de ácido 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxílico tales como 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de dietilo, 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo y 3-ciclopenteno-1,2-dicarboxilato de diheptilo, diésteres de ácido 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxílico tales como 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxilato de dietilo, 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxilato de dietilo y 3-ciclopenteno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo, diésteres de ácido 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxílico tales como 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de dietilo, 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diisopropilo, 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diisobutilo, 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de diheptilo, y 4-ciclohepteno-1,2-dicarboxilato de didecilo, 4-ciclohepteno-1,3-dicarboxilato de dietilo, 4-ciclohepteno-1,3-dicarboxilato de diisobutilo, 5-cicloocteno-1,2-dicarboxilato de dietilo y 6-ciclodeceno-1,2-dicarboxilato de dietilo. Es preferible utilizar un compuesto, o dos o más compuestos, seleccionados de diésteres de ácido 1-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico y diésteres de ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico.

55 Ejemplos del diéster que se puede utilizar como el primer compuesto dador de electrones internos incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (VI).



en donde R^{11} y R^{14} son un átomo de halógeno o un grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, siempre que R^{11} y R^{14} sean idénticos o diferentes, y R^{12} y R^{13} sean un átomo de hidrógeno, átomos de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de halógeno o un grupo orgánico que tenga de 1 a 20 átomos de carbono, siempre que R^{12} y R^{13}

5 sean idénticos o diferentes. El grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono puede incluir al menos un átomo seleccionado de átomos de oxígeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo y un átomo de boro. Cuando está presente una pluralidad de grupos orgánicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, la pluralidad de grupos orgánicos se pueden unir entre sí para formar un anillo. k es un número entero de 0 a 3. Cuando k es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de R¹¹ son idénticos o diferentes. m es un número entero de 1 a 10. Cuando m es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de R¹² son idénticos o diferentes, y una pluralidad de R¹³ son idénticos o diferentes. n es un número entero de 0 a 3. Cuando n es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de R¹⁴ son idénticos o diferentes.

10 Cuando R¹¹ o R¹⁴ en el compuesto representado por la fórmula general (VI) es un átomo de halógeno, el átomo de halógeno puede ser un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo. El átomo de halógeno es preferiblemente un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo.

15 Ejemplos del grupo orgánico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono representados por R¹¹ o R¹⁴ incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo t-butilo, un grupo hexilo, un grupo octilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo y un grupo fenilo. Entre estos, son preferibles un grupo metilo y un grupo etilo.

20 Cuando el compuesto representado por la fórmula general (VI) incluye una pluralidad de grupos orgánicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, la pluralidad de grupos orgánicos se pueden unir entre sí para formar un anillo. En este caso, (1) R¹¹ y R¹¹ (cuando k es igual o mayor que 2), (2) R¹⁴ y R¹⁴ (cuando n es igual a mayor que 2), (3) R¹² y R¹² (cuando m es igual o mayor que 2), (4) R¹³ y R¹³ (cuando m es igual o mayor que 2), (5) R¹¹ y R¹², (6) R¹¹ y R¹³, (7) R¹¹ y R¹⁴, (8) R¹² y R¹³, (9) R¹² y R¹⁴, o (10) R¹³ y R¹⁴ se pueden unir entre sí para formar un anillo. Es preferible que R¹² y R¹³ (véase (8)) se unan entre sí para formar un anillo. Es más preferible que R¹² y R¹³ se unan entre sí para formar un anillo de fluoreno.

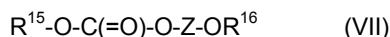
25 Ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula general (VI) incluyen 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, 9,9-bis(etoximetil)fluoreno, 9-metoxi-9-etoximetilfluoreno, 9,9-bis(metoximetil)-2,7-dimetilfluoreno, 9,9-bis(metoximetil)-2,6-diisopropilfluoreno, 9,9-bis(metoximetil)-3,6-diisobutilfluoreno, 9,9-bis(metoximetil)-2-isobutil-7-isopropilfluoreno, 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diclorofluoreno y 9,9-bis(metoximetil)-2-cloro-7-isopropilfluoreno. Entre estos, son preferibles 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano, y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, y son más preferibles un compuesto, o dos o más compuestos, seleccionados de 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. El compuesto representado por la fórmula general (VI) es particularmente preferiblemente 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano o 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

35 k en el compuesto representado por la fórmula general (VI) es un número entero de 0 a 3, preferiblemente un número entero de 0 a 2, y más preferiblemente 0 ó 1. Cuando k es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de R¹¹ son idénticos o diferentes.

40 m en el compuesto representado por la fórmula general (VI) es un número entero de 1 a 10, preferiblemente un número entero de 1 a 8, y más preferiblemente un número entero de 1 a 6. Cuando m es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de R¹² son idénticos o diferentes, y una pluralidad de R¹³ son idénticos o diferentes.

45 n en el compuesto representado por la fórmula general (VI) es un número entero de 0 a 3, preferiblemente un número entero de 0 a 2, y más preferiblemente 0 ó 1. Cuando n es un número entero igual o mayor que 2, una pluralidad de R¹⁴ son idénticos o diferentes.

Ejemplos del éter carbonato que se pueden utilizar como el primer compuesto dador de electrones internos incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (VII).



50 en donde R¹⁵ y R¹⁶ son un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo alquenilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquenilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquenilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomos de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que está terminado por un átomo de carbono (siempre

- que se excluya un grupo que está terminado por un grupo C=N), un grupo hidrocarbonado que contiene átomos de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que está terminado por un átomo de carbono (siempre que se excluya un grupo que está terminado por un grupo carbonilo), o un grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que está terminado por un átomo de carbono (siempre que se excluya un grupo que está terminado por un grupo C=P), siempre que R¹⁵ y R¹⁶ sean idénticos o diferentes, y Z sea un grupo de enlace que une los átomos de oxígeno a través de un carbono átomo o de una cadena de carbono.
- 5 Ejemplos del grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R¹⁵ y R¹⁶ en la fórmula general (VII) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo, y un grupo n-decilo. Entre estos, son preferibles los grupos alquilo lineales que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.
- 10 Ejemplos del grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R¹⁵ y R¹⁶ incluyen 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). Entre estos, son preferibles los grupos alquilo ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.
- 15 Ejemplos del grupo alqueno lineal que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R¹⁵ y R¹⁶ incluyen un grupo alilo, un grupo 3-butenilo, un grupo 4-hexenilo, un grupo 5-hexenilo, un grupo 7-octenilo, y un grupo 10-dodecenylo. Entre estos, son preferibles los grupos alqueno lineales que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.
- 20 Ejemplos del grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R¹⁵ y R¹⁶ incluyen un grupo isopropenilo, un grupo isobutenilo, un grupo isopentenilo y un grupo 2-etil-3-hexenilo. Entre estos, son preferibles los grupos alqueno ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.
- Ejemplos del grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R¹⁵ y R¹⁶ incluyen un grupo haluro de metilo, un grupo haluro de etilo, como grupo haluro de n-propilo, un grupo haluro de n-butilo, un grupo haluro de n-pentilo, un grupo haluro de n-hexilo, un grupo haluro de n-pentilo, un grupo haluro de n-octilo, un grupo haluro de nonilo, un grupo haluro de decilo, un grupo undecilo sustituido con halógeno, y un grupo dodecilo sustituido con halógeno. Entre estos, son preferibles los grupos alquilo lineales sustituidos con halógeno que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.
- 25 Ejemplos del grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R¹⁵ y R¹⁶ incluyen un grupo haluro de isopropilo, un grupo haluro de isobutilo, un grupo haluro de 2-etilhexilo, y un grupo haluro de neopentilo. Entre estos, son preferibles los grupos alquilo ramificados sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.
- 30 Ejemplos del grupo alqueno lineal sustituido con halógeno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R¹⁵ y R¹⁶ incluyen un grupo vinilo 2-halogenado, un grupo alilo 3-halogenado, un grupo 2-butenilo 3-halogenado, un grupo 3-butenilo 4-halogenado, un grupo 2-butenilo perhalogenado, un grupo 4-hexenilo 6-halogenado y un grupo metil-2-propenilo 3-trihalogenado. Entre estos, son preferibles los grupos alqueno lineales sustituidos con halógeno que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.
- 35 Ejemplos del grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R¹⁵ y R¹⁶ incluyen un grupo 2-butenil 3-trihalogenado, un grupo etil-3-hexenilo 2-pentahalogenado, un grupo 3-etil-4-hexenilo 6-halogenado y un grupo isobutenilo 3-halogenado. Entre estos, son preferibles los grupos alqueno ramificados sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.
- 40 Ejemplos del grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R¹⁵ y R¹⁶ incluyen un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo tetrametilciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo metilciclohexilo, un grupo cicloheptilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclonoñilo, un grupo ciclodecilo y un grupo butilciclopentilo. Entre estos, son preferibles los grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.
- 45 Ejemplos del grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R¹⁵ y R¹⁶ incluyen un grupo ciclopropenilo, un grupo ciclopentenilo, un grupo ciclohexenilo, un grupo aciclooctenilo y un grupo norborneno. Entre estos, son preferibles los grupos cicloalqueno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.
- 50 Ejemplos del grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R¹⁵ y R¹⁶ incluyen un grupo ciclopropilo sustituido con halógeno, un grupo ciclobutilo sustituido con halógeno, un grupo ciclopentilo sustituido con halógeno, un grupo trimetilciclopentilo sustituido con halógeno, un grupo ciclohexilo sustituido con halógeno, un grupo metilciclohexilo sustituido con halógeno, un grupo cicloheptilo sustituido con halógeno, un grupo ciclooctilo sustituido con halógeno, un grupo ciclonoñilo sustituido con halógeno, un grupo ciclodecilo sustituido con halógeno y un grupo butilciclopentilo sustituido con halógeno. Entre estos, son preferibles los grupos cicloalquilo sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.
- 55

- 5 Ejemplos del grupo cicloalquenilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por R^{15} y R^{16} incluyen un grupo ciclopropenilo sustituido con halógeno, un grupo ciclobutenilo sustituido con halógeno, un grupo ciclopentenilo sustituido con halógeno, un grupo trimetilciclopentenilo sustituido con halógeno, un grupo ciclohexenilo sustituido con halógeno, un grupo metilciclohexenilo sustituido con halógeno, un grupo cicloheptenilo sustituido con halógeno, un grupo ciclooctenilo sustituido con halógeno y grupo ciclononenilo sustituido con halógeno, un grupo ciclodecenilo sustituido con halógeno y un grupo butilciclopentenilo sustituido con halógeno. Entre estos, son preferibles los grupos cicloalquenilo sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.
- 10 Ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que puede estar representado por R^{15} y R^{16} incluyen un grupo fenilo, un grupo metilfenilo, un grupo dimetilfenilo, un grupo etilfenilo, un grupo bencilo, un grupo 1-feniletilo, un grupo 2-feniletilo, un grupo 2-fenilpropilo, un grupo 1-fenilbutilo, un grupo 4-fenilbutilo, un grupo 2-fenilheptilo, un grupo toliilo, un grupo xililo, un grupo naftilo y un grupo 1,8-dimetilnaftilo. Entre estos, son preferibles grupos hidrocarbonados aromáticos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.
- 15 Ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que pueden estar representados por R^{15} y R^{16} incluyen un grupo haluro de fenilo, un grupo haluro de metilfenilo, un grupo trihaluro de metilfenilo, un grupo perhaluro de bencilo, un grupo perhaluro de fenilo, un grupo 2-fenil-2-etilo halogenado, un grupo perhaluro de naftilo y un grupo 4-fenil-2,3-butilo dihalogenado. Entre estos, son preferibles los grupos hidrocarbonado aromáticos sustituidos con halógeno que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.
- 20 Cuando R^{15} o R^{16} en el compuesto representado por la fórmula general (VII) es un grupo que incluye un átomo de halógeno, el átomo de halógeno puede ser un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo. El átomo de halógeno es preferiblemente un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo.
- 25 Ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono terminados por un átomo de carbono (siempre que se excluya un grupo que esté terminado por un grupo C=P) que pueden estar representados por R^{15} y R^{16} incluyen grupos dialquilfosfinoalquilo tales como un grupo dimetilfosfinometilo, un grupo dibutilfosfinometilo, un grupo dicitclohexilfosfinometilo, un grupo dimetilfosfinoetilo, un grupo dibutilfosfinoetilo y un grupo dicitclohexilfosfinoetilo, grupos diarilfosfinoalquilo tales como un grupo difenilfosfinometilo y un grupo ditolilfosfinometilo, grupos arilo sustituidos con grupos fosfino tales como un grupo dimetilfosfinofenilo y un grupo dietilfosfinofenilo. Entre estos, son preferibles grupos hidrocarbonados que contienen fósforo que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.
- 30 Obsérvese que la expresión "terminado por" utilizada en la presente memoria en relación con R^{15} y R^{16} significa que R^{15} o R^{16} está unido al átomo de oxígeno adyacente a través de un átomo o un grupo por el que R^{15} o R^{16} está terminado.
- 35 R^{15} es preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenilo lineal o ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquenilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquenilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquenilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y aún más preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.
- 40 R^{16} es preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que está terminado por $-CH_2-$, un grupo vinilo, un grupo alquenilo lineal que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que está terminado por $-CH_2-$, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que está terminado por $-CH_2-$, un grupo alquenilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquenilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que está terminado por $-CH_2-$, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que está terminado por $-CH_2-$, un grupo cicloalquenilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que está terminado por $-CH_2-$, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que está terminado por $-CH_2-$, un grupo cicloalquenilo sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que está terminado por $-CH_2-$, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que está terminado por $-CH_2-$, más preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1

5 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-, un grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-, un grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-, un grupo cicloalqueno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-, y aún más preferiblemente un grupo hidrocarbonado lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-, o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 7 a 12 átomos de carbono que está terminado por -CH₂-.

15 Obsérvese que la expresión "terminado por" utilizada en la presente memoria en relación con R¹⁶ significa que R¹⁶ está unido al átomo de oxígeno adyacente incluido en el compuesto representado por la fórmula general (VII) a través de un átomo o un grupo por el que R¹⁶ está terminado.

20 Ejemplos de una combinación de R¹⁵ y R¹⁶ incluyen combinaciones de grupos mencionados anteriormente como grupos preferibles. Es preferible que R¹⁵ y R¹⁶ sean una combinación de grupos mencionados anteriormente como grupos más preferibles.

25 Z en el compuesto representado por la fórmula general (VII) es un grupo de enlace divalente que une el grupo carbonato y el grupo éter (OR¹⁶) a través de un átomo de carbono o de una cadena de carbono. Z puede ser un grupo de enlace que une los dos átomos de oxígeno unidos a Z (es decir, unido a través de Z) a través de una cadena de carbono, por ejemplo. Es preferible que Z sea un grupo de enlace en el que la cadena de carbono incluye dos átomos de carbono.

30 Z es preferiblemente un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinileno, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomos de nitrógeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomos de oxígeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, o un grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono.

35 Z es más preferiblemente un grupo etileno que tiene 2 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinileno, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomos de nitrógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene átomos de oxígeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, o un hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y aún más preferiblemente un grupo de enlace bidentado seleccionado de un grupo etileno que tiene 2 átomos de carbono y un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono. Obsérvese que el término "grupo de enlace bidentado" utilizado en la presente memoria se refiere a un grupo en el que dos átomos de oxígeno unidos a Z se unen a través de una cadena de carbono, y la cadena de carbono incluye dos átomos de carbono.

50 Ejemplos del grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo etileno, un grupo trimetileno, un grupo tetrametileno, un grupo pentametileno, un grupo hexametileno, un grupo heptametileno, un grupo octametileno, un grupo nonametileno, un grupo dodecametileno, un grupo undecametileno, un grupo dodecametileno, un grupo tridecametileno y un grupo tetradecametileno. Entre estos, son preferibles los grupos alquilo lineales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, y es más preferible un grupo etileno.

60 Ejemplos del grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo 1-metiletileno, un grupo 2-metiltrimetileno, un grupo 2-metiltetrametileno, un grupo 2-

5 metilpentametileno, un grupo 3-metilhexametileno, un grupo 4-metilheptametileno, un grupo 4-metiloctametileno, un grupo 5-metilnonametileno, un grupo 5-metildecametileno, un grupo 6-metilundecametileno, un grupo 7-metildodecametileno y un grupo 7-metiltridecametileno. Entre estos, son preferibles grupos alquileo ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y son más preferibles un grupo 1-metiletileno, un grupo 2-metiletileno y un grupo 1-etiletileno.

Ejemplos del grupo alquilenilo lineal que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo propenileno, un grupo butenileno, un grupo hexenileno, un grupo octenileno y un grupo octadecenileno. Entre estos, son preferibles los grupos alquilenilo lineales que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

10 Ejemplos del grupo alquilenilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo isopropenileno, un grupo 1-etiletlenileno, un grupo 2-metilpropenileno, un grupo 2,2-dimetilbutenileno, un grupo 3-metil-2-butenileno, un grupo 3-etil-2-butenileno, un grupo 2-metiloctenileno y un grupo 2,4-dimetil-2-butenileno. Entre estos, son preferibles grupos alquilenilo ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono que incluyen un grupo de enlace de etenileno, y son más preferibles un grupo isopropenileno y un grupo 1-etiletlenileno.

15 Ejemplos del grupo alquileo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo diclorometileno, un grupo clorometileno, un grupo dicloroetileno y un grupo tetracloroetileno. Entre estos, son preferibles grupos alquileo lineales sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y son más preferibles un grupo cloroetileno, un grupo fluoroetileno, un grupo dicloroetileno, un grupo difluoroetileno y un grupo tetrafluoroetileno.

20 Ejemplos del grupo alquileo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo 1,2-bisclorometiletlenileno, un grupo 2,2-bis(clorometil)propileno, un grupo 1,2-bisdiclorometiletlenileno, un grupo 1,2-bis(triclorometil)etileno, un grupo 2,2-dicloropropileno, un grupo 1,1,2,2-tetracloroetileno, un grupo 1-trifluorometiletlenileno y un grupo 1-pentafluorofeniletlenileno. Entre estos, son preferibles grupos alquileo ramificados sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y son más preferibles un grupo 1-cloroetileno, un grupo 1-trifluorometiletlenileno y un grupo 1,2-bis(clorometil)etileno.

25 Ejemplos del grupo alquilenilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo dicloroetenileno, un grupo difluoroetenileno, un grupo 3,3-dicloropropenileno y un grupo 1,2-difluoropropenileno. Entre estos, son preferibles grupos alquilenilo lineales sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y son más preferibles un grupo dicloroetenileno y un grupo difluoroetenileno.

30 Ejemplos del grupo alquileo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo 3,4-dicloro-1,2-butileno, un grupo 2,2-dicloro-1,3-butileno, y un grupo 1,2-difluoro-1,2, propileno. Entre estos, son preferibles los grupos alquileo ramificados sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y son más preferibles un grupo clorometiletlenileno, un grupo trifluorometiletlenileno, un grupo 3,4-dicloro-1,2-butenileno.

35 Ejemplos del grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo ciclopentileno, un grupo ciclohexileno, un grupo ciclopropileno, un grupo 2-metilciclopropileno, un grupo ciclobutileno, un grupo 2,2-dimetilciclobutileno, un grupo 2,3-dimetilciclopentileno, un grupo 1,3,3-trimetilciclohexileno y un grupo ciclooctileno. Entre estos, son preferibles grupos cicloalquileo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y son más preferibles un grupo 1,2-cicloalquileo y un grupo 1,2-cicloalquileo sustituido con grupos hidrocarbonados.

40 Ejemplos del grupo cicloalquilenilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo ciclopentenileno, un grupo 2,4-ciclopentadienileno, un grupo ciclohexenileno, un grupo 1,4-ciclohexadienilo, un grupo cicloheptenileno, un grupo metilciclopentenileno, un grupo metilciclohexenileno, un grupo metilcicloheptenileno, un grupo dicitodecilo y un grupo triciclodécilo. Entre estos, son preferibles grupos cicloalquilenilo que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, y son más preferibles un grupo 1,2-cicloalquilenilo y un grupo 1,2-cicloalquilenilo sustituido con grupos hidrocarbonados.

45 Ejemplos del grupo cicloalquileo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo 3-cloro-1,2-ciclopentileno, un grupo 3,4,5,6-tetracloro-1,2-ciclohexileno, un grupo 3,3-dicloro-1,2-ciclopropileno, un grupo 2-clorometilciclopropileno, un grupo 3,4-dicloro-1,2-ciclobutileno, un grupo 3,3-bis(diclorometil)-1,2-ciclobutileno, un grupo 2,3-bis(diclorometil)ciclopentileno, un grupo 1,3,3-tris(fluorometil)-1,2-ciclohexileno y un grupo 3-triclorometil-1,2-ciclooctileno. Entre estos, son preferibles los grupos cicloalquileo sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

50 Ejemplos del grupo cicloalquilenilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo 5-cloro-1, 2-ciclo-4-hexenileno y un grupo 3,3,4,4-tetrafluoro-1,2-ciclo-6-octenileno. Entre estos, son preferibles grupos cicloalquilenilo sustituidos con halógeno que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

5 Ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo 1,2-fenileno, un grupo 3-metil-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dimetil-1,2-fenileno, un grupo 1,2-naftileno, un grupo 2,3-naftileno, un grupo 5-metil-1,2-naftileno, un grupo 9,10-fenantrileno y un grupo 1,2-antracenileno. Entre estos, son preferibles los grupos hidrocarbonados aromáticos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.

10 Ejemplos del grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo 3-cloro-1,2-fenileno, un grupo 3-clorometil-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dicloro-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dicloro-4,5-dimetil-1,2-fenileno, un grupo 3-cloro-1,2-naftileno, un grupo 3-fluoro-1,2-naftileno, un grupo 3,6-dicloro-1,2-fenileno, un grupo 3,6-difluoro-1,2-fenileno, un grupo 3,6-dibromo-1,2-fenileno, un grupo 1-cloro-2,3-naftileno, un grupo 5-cloro-1,2-naftileno, un grupo 2,6-dicloro-9,10-fenantrileno, un grupo 5,6-dicloro-1,2-antracenileno, y un 5,6-difluoro-1,2-antracenileno. Entre estos, son preferibles grupos hidrocarbonado aromáticos sustituidos con halógeno que tienen de 6 a 12 átomos de carbono.

15 Ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene átomos de nitrógeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo 1-dimetilaminoetileno, un grupo 1,2-bisdimetilaminoetileno, un grupo 1-dietilaminoetileno, un grupo 2-dietilamino-1,3-propileno, un grupo 2-etilamino-1,3-propileno, un grupo 4-dimetilamino-1,2-fenileno y un grupo 4,5-bis(dimetilamino)fenileno. Entre estos, son preferibles grupos hidrocarbonados que contienen átomos de nitrógeno que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.

20 Ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene átomos de oxígeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo 1-metoxietileno, un grupo 2,2-dimetoxi-1,3-propanileno, un grupo 2-etoxi-1,3-propanileno, un grupo 2-t-butoxi-1,3-propanileno, un grupo 2,3-dimetoxi-2,3-butileno y un grupo 4-metoxi-1,2-fenileno. Entre estos, son preferibles grupos hidrocarbonados que contienen átomos de oxígeno que tienen de 2 a 12 átomos de carbono.

25 Ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene fósforo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono que pueden estar representados por Z incluyen un grupo 1-dimetilfosfinoetileno, un grupo 2,2-bis(dimetilfosfino)-1,3-propanileno, un grupo 2-dietilfosfino-1,3-propanileno, un grupo 2-t-butoximetilfosfino-1,3-propanileno, un grupo 2,3-bis(difenilfosfino)-2,3-butileno, y un grupo 4-metilfosfato-1,2-fenileno. Entre estos, son preferibles grupos hidrocarbonados que contienen fósforo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.

30 Cuando Z es un grupo cíclico (p. ej., grupo cicloalquileno, grupo cicloalquenileno, grupo cicloalquileno sustituido con halógeno, grupo cicloalquenileno sustituido con halógeno, grupo hidrocarbonado aromático o grupo hidrocarbonado aromático sustituido con halógeno), los dos átomos de oxígeno unidos a Z se pueden unir a través de dos átomos de carbono adyacentes que forman el grupo cíclico.

35 Ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula general (VII) incluyen 2-metoxietilcarbonato de metilo, 2-etoxietilcarbonato de metilo, 2-propoxietilcarbonato de metilo, 2-(2-etoxietiloxi)etilcarbonato de metilo, 2-benciloxietilcarbonato de metilo, 2-metoxipropilcarbonato de metilo, 2-etoxipropilcarbonato de metilo, 2-metil(2-metoxi)butilcarbonato de metilo, 2-metil(2-etoxi)butilcarbonato de metilo, 2-metil(2-metoxi)pentilcarbonato de metilo, 2-metil(2-etoxi)pentilcarbonato de metilo, 1-fenil(2-metoxi)carbonato de propilo, 1-fenil(2-etoxi)propilcarbonato de metilo, 1-fenil(2-benciloxi)propilcarbonato de metilo, 1-fenil(2-metoxi)etilcarbonato de metilo, 1-fenil(2-etoxi)etilcarbonato de metilo, 1-metil-1-fenil(2-metoxi)etilcarbonato de metilo, 1-metil-1-fenil(2-etoxi)etilcarbonato de metilo, 1-metil-1-fenil(2-benciloxi)etilcarbonato de metilo, 1-metil-1-fenil(2-(2-etoxietiloxi)etilcarbonato de metilo, 2-metoxietilcarbonato de etilo, 2-etoxietilcarbonato de etilo, 1-fenil(2-metoxi)etilcarbonato de etilo, 1-fenil(2-etoxi)etilcarbonato de etilo, 1-fenil(2-propoxi)etilcarbonato de etilo, 1-fenil(2-butoxi)etilcarbonato de etilo, 1-fenil(2-isobutiloxi)etilcarbonato de etilo, 1-fenil(2-(2-etoxietiloxi)etilcarbonato de etilo, 1-metil-1-fenil(2-metoxi)etilcarbonato de etilo, 1-metil-1-fenil(2-etoxi)etilcarbonato de etilo, 1-metil-1-fenil(2-propoxi)etilcarbonato de etilo, 1-metil-1-fenil(2-butoxi)etilcarbonato de etilo, 1-metil-1-fenil(2-benciloxi)etilcarbonato de etilo, 1-metil-1-fenil(2-(2-etoxietiloxi)etilcarbonato de etilo, 2-metoxietilcarbonato de fenilo, 2-etoxietilcarbonato de fenilo, 2-propoxietilcarbonato de fenilo, 2-butoxietilcarbonato de fenilo, 2-isobutiloxietilcarbonato de fenilo, 2-benciloxietilcarbonato de fenilo, 2-(2-etoxietiloxi)etilcarbonato de fenilo, 2-metoxietilcarbonato de p-metilfenilo, 2-etoxietilcarbonato de p-metilfenilo, 2-propoxietilcarbonato de p-metilfenilo, 2-butoxietilcarbonato de p-metilfenilo, 2-isobutiloxietilcarbonato de p-metilfenilo, 2-benciloxietilcarbonato de p-metilfenilo, 2-(2-etoxietiloxi)etilcarbonato de p-metilfenilo, 2-metoxietilcarbonato de o-metilfenilo, 2-etoxietilcarbonato de o-metilfenilo, 2-propoxietilcarbonato de o-metilfenilo, 2-butoxietilcarbonato de o-metilfenilo, 2-isobutiloxietilcarbonato de o-metilfenilo, 2-benciloxietilcarbonato de o-metilfenilo, 2-(2-etoxietiloxi)etilcarbonato de o-metilfenilo, 2-metoxietilcarbonato de o,p-dimetilfenilo, 2-etoxietilcarbonato de o,p-dimetilfenilo, 2-propoxietilcarbonato de o,p-dimetilfenilo, 2-butoxietilcarbonato de o,p-dimetilfenilo, 2-isobutiloxietilcarbonato de o,p-dimetilfenilo, 2-benciloxietilcarbonato de o,p-dimetilfenilo, 2-(2-etoxietiloxi)etilcarbonato de o,p-dimetilfenilo, 2-metoxipropilcarbonato de fenilo, 2-etoxipropilcarbonato de fenilo, 2-propoxipropilcarbonato de fenilo, 2-butoxipropilcarbonato de fenilo, 2-isobutiloxipropilcarbonato de fenilo, 2-(2-etoxietiloxi)propilcarbonato de fenilo, 2-fenil(2-metoxi)etilcarbonato de fenilo, 2-fenil(2-etoxi)etilcarbonato de fenilo, 2-fenil(2-propoxi)etilcarbonato de fenilo, 2-fenil(2-butoxi)etilcarbonato de fenilo, 2-fenil(2-isobutiloxi)etilcarbonato de fenilo, 2-fenil(2-(2-etoxietiloxi)etilcarbonato de fenilo, 1-fenil(2-metoxi)propilcarbonato de fenilo, 1-fenil(2-etoxi)propilcarbonato de fenilo, 1-fenil(2-propoxi)propilcarbonato de fenilo, 1-fenil(2-isobutoxi)propilcarbonato de fenilo, 1-fenil(2-metoxi)etilcarbonato de fenilo, 1-fenil(2-etoxi)etilcarbonato de fenilo, 1-fenil(2-propoxi)etilcarbonato

- de fenilo, 1-fenil(2-butoxi)etilcarbonato de fenilo, 1-fenil(2-isobutiloxi)etilcarbonato de fenilo, 1-fenil(2-(2-etoxietiloxi)etilcarbonato de fenilo, 1-metil-1-fenil(2-metoxi)etilcarbonato de fenilo, 1-metil-1-fenil(2-etoxi)etilcarbonato de fenilo, 1-metil-1-fenil(2-propoxi)etilcarbonato de fenilo, 1-metil-1-fenil(2-butoxi)etilcarbonato de fenilo, 1-metil-1-fenil(2-isobutiloxi)etilcarbonato de fenilo, 1-metil-1-fenil(2-benciloxi)etilcarbonato de fenilo, y 1-metil-1-fenil(2-(2-etoxietiloxi))etilcarbonato de fenilo. Entre estos, son preferibles un compuesto, o dos o más compuestos, seleccionados de (2-etoxietil)carbonato de metilo, (2-etoxietil)carbonato de etilo, (2-propoxietil)carbonato de propilo, (2-butoxietil)carbonato de butilo, (2-butoxietil)carbonato de etilo, (2-etoxietil)carbonato de propilo, (2-etoxietil)carbonato de fenilo, y (2-etoxietil)carbonato de p-metilfenilo.
- Entre estos, son particularmente preferibles (2-etoxietil)carbonato de metilo, (2-etoxietil)carbonato de etilo, y (2-etoxietil)carbonato de fenilo.
- El primer compuesto dador de electrones internos es particularmente preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de diisobutilmalonato de dimetilo, diisobutilmalonato de dietilo, bencilidenmalonato de dimetilo y bencilidenmalonato de dietilo.
- En la primera etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más primeros compuestos dadores de electrones internos se ponen en contacto entre sí para llevar a cabo una reacción, seguido de lavado.
- En la primera etapa, es preferible poner en contacto entre sí el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el primer compuesto dador de electrones internos para llevar a cabo una reacción en presencia de un disolvente orgánico inerte.
- Es preferible utilizar un compuesto que sea líquido a temperatura ambiente (20°C) y tenga un punto de ebullición de 50 a 150°C como el disolvente orgánico inerte. Es más preferible utilizar un compuesto hidrocarbonado aromático o un compuesto hidrocarbonado saturado que sea líquido a temperatura ambiente y tenga un punto de ebullición de 50 a 150°C como el disolvente orgánico inerte.
- El disolvente orgánico inerte puede ser uno o más compuestos seleccionados de compuestos hidrocarbonados alifáticos lineales tales como hexano, heptano y decano, compuestos hidrocarbonados alifáticos ramificados tales como metilheptano, compuestos hidrocarbonados alicíclicos tales como ciclohexano, metilciclohexano y etilciclohexano, compuestos hidrocarbonados aromáticos tales como tolueno, xileno y etilbenceno.
- Entre estos, son preferibles compuestos hidrocarbonados aromáticos que son líquidos a temperatura ambiente y tienen un punto de ebullición de 50 a 150°C ya que se puede mejorar la actividad del componente catalizador sólido resultante y la estereorregularidad del polímero resultante.
- En la primera etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el primer compuesto dador de electrones internos se pueden poner en contacto entre sí mezclando apropiadamente el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el primer compuesto dador de electrones internos en presencia del disolvente orgánico inerte.
- En la primera etapa, el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el primer compuesto dador de electrones internos se ponen en contacto entre sí para llevar a cabo una reacción.
- La temperatura de reacción es preferiblemente de 0 a 130°C, más preferiblemente de 30 a 130°C, aún más preferiblemente de 40 a 120°C, y aún más preferiblemente de 80 a 120°C. El tiempo de reacción es preferiblemente de 1 minuto o más, más preferiblemente de 10 minutos o más, aún más preferiblemente de 30 minutos a 6 horas, aún más preferiblemente de 30 minutos a 5 horas, y aún más preferiblemente de 1 a 4 horas.
- En la primera etapa, los componentes se pueden someter a un tratamiento de envejecimiento a baja temperatura antes de llevar a cabo la reacción.
- El tratamiento de envejecimiento a baja temperatura pone a los componentes en contacto entre sí (reacción preliminar) a una temperatura inferior a la temperatura de reacción. La temperatura de envejecimiento a baja temperatura es preferiblemente de -20 a 70°C, más preferiblemente de -10 a 60°C, y aún más preferiblemente de -10 a 30°C. El tiempo de envejecimiento a baja temperatura es preferiblemente de 1 minuto a 6 horas, más preferiblemente de 5 minutos a 4 horas, y aún más preferiblemente de 30 minutos a 3 horas.
- Cuando se realiza la primera etapa que pone en contacto entre sí el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el primer compuesto dador de electrones internos para llevar a cabo una reacción, el compuesto de haluro de titanio tetravalente se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 100 moles, más preferiblemente de 1 a 50 moles, y aún más preferiblemente de 1 a 10 moles, referido a 1 mol del compuesto de magnesio.

- 5 Cuando se realiza la primera etapa que pone en contacto entre sí el compuesto de magnesio, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el primer compuesto dador de electrones internos para llevar a cabo una reacción, el primer compuesto dador de electrones internos se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 10 moles, más preferiblemente de 0,01 a 1 mol, y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,6 moles, referido a 1 mol del compuesto de magnesio.
- Cuando se utiliza el disolvente orgánico inerte en la primera etapa, el disolvente orgánico inerte se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,001 a 500 moles, más preferiblemente de 0,5 a 100 moles, y aún más preferiblemente de 1,0 a 20 moles, referido a 1 mol de compuesto de magnesio.
- 10 En la primera etapa, es preferible poner los componentes en contacto entre sí con agitación en un recipiente equipado con un agitador que contiene una atmósfera de gas inerte del que se ha eliminado agua.
- Una vez completada la reacción, es preferible lavar el producto de reacción después de dejar reposar la mezcla de reacción, separar apropiadamente el líquido sobrenadante para lograr un estado húmedo (estado de suspensión), y opcionalmente secar la mezcla de reacción mediante secado con aire caliente.
- 15 Una vez completada la reacción, el producto de reacción se lava después de dejar reposar la mezcla de reacción y separar apropiadamente el líquido sobrenadante.
- El producto de reacción normalmente se lava utilizando un agente de lavado.
- Ejemplos del agente de lavado incluyen los mencionados anteriormente en relación con el disolvente orgánico inerte que se utiliza apropiadamente en la primera etapa. El agente de lavado es preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de compuestos hidrocarbonados alifáticos lineales que son líquidos a temperatura ambiente y tienen un punto de ebullición de 50 a 150°C, tales como hexano, heptano y decano, compuestos hidrocarbonados alicíclicos que son líquidos a temperatura ambiente y tienen un punto de ebullición de 50 a 150°C, tales como metilciclohexano y etilciclohexano, compuestos hidrocarbonados aromáticos que son líquidos a temperatura ambiente y tienen un punto de ebullición de 50 a 150°C, como tolueno, xileno, etilbenceno y o-diclorobenceno.
- 20 Es posible separar fácilmente (disolver) subproductos e impurezas del producto de reacción utilizando el agente de lavado.
- En la primera etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, el producto de reacción se lava preferiblemente a una temperatura de 0 a 120°C, más preferiblemente de 0 a 110°C, más preferiblemente de 30 a 110°C, aún más preferiblemente de 50 a 110°C, y aún más preferiblemente de 50 a 100°C.
- 30 Cuando se implementa el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, es preferible lavar el producto de reacción añadiendo la cantidad deseada de agente de lavado al producto de reacción, agitando la mezcla y separando la fase líquida utilizando un método de filtración o un método de decantación.
- 35 Cuando se lava el producto de reacción varias veces (dos o más veces) (como se describe más adelante), la reacción posterior (es decir, la reacción llevada a cabo en la etapa siguiente) se puede llevar a cabo sin separar el agente de lavado que se añadió al final al producto de reacción.
- Es preferible utilizar el agente de lavado en la primera etapa en una cantidad de 1 a 500 ml, más preferiblemente de 3 a 200 ml, y aún más preferiblemente de 5 a 100 ml, por gramo del producto de reacción.
- 40 El producto de reacción se puede lavar varias veces. El producto de reacción se lava preferiblemente de 1 a 20 veces, más preferiblemente de 2 a 15 veces, y aún más preferiblemente de 2 a 10 veces.
- Cuando se lava el producto de reacción varias veces, es preferible utilizar el agente de lavado en una cantidad dentro del intervalo anterior cada vez que se lava el producto de reacción.
- 45 Según el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, es posible separar componentes de materia prima sin reaccionar, subproductos de reacción (p. ej., haluro de alcoxitanio y complejo de tetracloruro de titanio-ácido carboxílico), e impurezas que permanecen en el producto de reacción lavando el producto de reacción en la primera etapa después de poner los componentes en contacto entre sí para llevar a cabo una reacción.
- 50 En la primera etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, se puede realizar apropiadamente un post-tratamiento después de lavar el producto de reacción.
- Por ejemplo, un compuesto de haluro de titanio tetravalente se puede poner en contacto con el producto de reacción obtenido mediante la reacción, o el producto de reacción que se ha lavado, o el producto de reacción se puede lavar después de poner en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente con el producto de reacción. El

producto de reacción se puede lavar durante el post-tratamiento de la misma manera que se describió anteriormente.

5 Cuando se implementa el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, el producto de reacción sometido al post-tratamiento en la primera etapa se puede someter a la segunda etapa (descrito a continuación). Obsérvese que es preferible someter el producto de reacción (que se ha lavado) directamente a la segunda etapa sin someter el producto de reacción al post-tratamiento.

10 El producto obtenido en la primera etapa está normalmente en forma de suspensión. El producto en forma de suspensión se puede dejar en reposo, y se puede separar el líquido sobrenadante para lograr un estado húmedo (estado de suspensión). El producto se puede secar opcionalmente mediante secado con aire caliente.

El producto en forma de suspensión se puede someter directamente a la segunda etapa. Cuando se somete el producto en forma de suspensión directamente a la segunda etapa, se puede omitir el tratamiento de secado y no es necesario añadir un disolvente orgánico inerte en la segunda etapa.

15 Segunda etapa

En la segunda etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, uno o más segundos compuestos dadores de electrones internos se ponen en contacto con el producto obtenido en la primera etapa sin añadir un compuesto de haluro de titanio tetravalente de manera que se cumpla una relación "cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos > cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos", para llevar a cabo una reacción.

20 El segundo compuesto dador de electrones internos utilizado en la segunda etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención es preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de compuestos orgánicos que incluyen dos o más sitios dadores de electrones y que no incluyen silicio. Ejemplos del sitio dador de electrones incluyen un grupo hidroxilo (-OH), un grupo carbonilo (>C=O), un enlace éter (-OR), un grupo amino (-NH₂, -NHR, o -NHRR'), un grupo ciano (-CN), un grupo isocianato (-N=C=O) y un enlace amida (-C(=O)NH- o -(=O)NR-). Un grupo carbonilo (>C=O) puede ser el incluido en un grupo aldehído (-C(=O)H), un grupo carboxilo (-C(=O)OH), un grupo ceto (-C(=O)R), un grupo carbonato (-O-C(=O)O), un enlace éster (-C(C=O)OR) y un enlace uretano (-NH-C(=O)O-). Entre estos, son preferibles ésteres tales como un éster de ácido policarboxílico y compuestos de éter tales como un diéter y un éter carbonato. Estos compuestos dadores de electrones internos se pueden utilizar solos o en combinación.

Ejemplos del éster de ácido policarboxílico que se pueden utilizar en la segunda etapa incluyen diésteres de ácido carboxílico, y diésteres de ácido carboxílico sustituidos en los que algunos de los átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbono que forma el esqueleto molecular están sustituidos con un sustituyente.

35 Ejemplos de los diésteres de ácido carboxílico incluyen diésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como un diéster de ácido ftálico y un diéster de ácido isoftálico, diésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como un diéster de ácido succínico, un diéster de ácido maleico, un diéster de ácido malónico y un diéster de ácido glutárico, diésteres de ácido dicarboxílico alicíclico tales como un diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico y un diéster de ácido cicloalquenodicarboxílico.

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

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

50 Ejemplos del diéster de ácido dicarboxílico aromático que se pueden utilizar como el segundo compuesto dador de electrones internos incluyen los mencionados anteriormente en relación con el diéster de ácido dicarboxílico aromático representado por la fórmula general (V).

55 Ejemplos específicos del diéster de ácido succínico, el diéster de ácido maleico, el diéster de ácido maleico sustituido con alquilo, el diéster de ácido malónico, el diéster de ácido malónico sustituido, el diéster de ácido alquildienomalónico, el diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico, el diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico sustituido (en el que algunos de los átomos de hidrógeno del grupo cicloalquilo están sustituidos con un grupo alquilo, el diéter y el éter carbonato que se pueden utilizar como el segundo compuesto dador de electrones internos incluyen los mencionados anteriormente en relación con el primer compuesto dador de electrones internos.

Obsérvese que el diéter que se puede utilizar como el segundo compuesto dador de electrones internos no incluye un átomo de silicio.

5 El segundo compuesto dador de electrones internos es particularmente preferible uno o más compuestos seleccionados de ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, diisobutilmalonato de dimetilo, diisobutilmalonato de dietilo, bencilidenmalonato de dimetilo y bencilidenmalonato de dietilo.

10 En la segunda etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, el segundo compuesto dador de electrones internos se pone en contacto con el producto de reacción obtenido en la primera etapa sin añadir un compuesto de haluro de titanio tetravalente de modo que se cumpla una relación "cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos > cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos", para llevar a cabo una reacción.

15 En la segunda etapa, el segundo compuesto dador de electrones internos se puede poner preferiblemente en contacto con el producto de reacción obtenido en la primera etapa mezclando apropiadamente el segundo compuesto dador de electrones internos y el producto de reacción obtenido en la primera etapa en presencia de un disolvente orgánico inerte similar a los mencionados anteriormente en relación con la primera etapa.

En la segunda etapa, los componentes se pueden poner en contacto entre sí bajo condiciones arbitrarias. Se pueden utilizar condiciones de reacción de contacto similares a las empleadas en la primera etapa.

20 Cuando se realiza la segunda etapa que pone en contacto el segundo compuesto dador de electrones internos con el producto de reacción obtenido en la primera etapa para llevar a cabo una reacción, la relación molar (cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos/cantidad molar de compuesto de magnesio) del segundo compuesto dador de electrones internos con el compuesto de magnesio (que se añade en la primera etapa) es preferiblemente de 0,001 a 10, más preferiblemente de 0,002 a 1, y aún más preferiblemente de 0,003 a 0,6.

25 Cuando se realiza la segunda etapa que pone en contacto el segundo compuesto dador de electrones internos con el producto de reacción obtenido en la primera etapa para llevar a cabo una reacción, la relación molar (cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones interno/cantidad molar del primer compuesto dador de electrones interno) del segundo compuesto dador de electrones internos con el primer compuesto dador de electrones internos (que se añade en la primera etapa) es preferiblemente de 0,01 a 0,9, más preferiblemente de 0,01 a 0,6, y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,4.

30 Cuando la relación molar (cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos/cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos) del segundo compuesto dador de electrones internos con el primer compuesto dador de electrones internos está dentro del intervalo anterior, es posible suprimir fácilmente una situación en la que se forma una gran cantidad de un compuesto complejo del segundo compuesto dador de electrones internos y el compuesto de haluro de titanio tetravalente, y mejora fácilmente la actividad de polimerización y estereorregularidad cuando se polimeriza una olefina utilizando el componente catalizador sólido resultante.

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

40 Cuando se utiliza un disolvente orgánico inerte en la segunda etapa, es posible suprimir la interacción entre el tercer compuesto dador de electrones internos y un compuesto de haluro de titanio tetravalente y suprimir la precipitación de un compuesto complejo del tercer compuesto dador de electrones internos y un compuesto de haluro de titanio tetravalente en el componente catalizador sólido reduciendo la cantidad de compuesto de haluro de titanio tetravalente (compuesto de haluro de titanio tetravalente sin reaccionar) en el disolvente orgánico inerte. Por lo tanto,

45 es preferible controlar la concentración de un compuesto de haluro de titanio tetravalente en el disolvente orgánico inerte de 0 a 5% en masa, más preferiblemente de 0 a 3% en masa, y aún más preferiblemente de 0 a 1% en masa.

Específicamente, cuando se implementa el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, es esencial no añadir un compuesto de haluro de titanio tetravalente en la segunda etapa.

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

55 En la segunda etapa, es preferible poner los componentes en contacto entre sí con agitación en un recipiente equipado con un agitador que contiene una atmósfera de gas inerte del que se ha retirado el agua.

Una vez completada la reacción, es preferible lavar el producto de reacción después de dejar reposar la mezcla de reacción, separar apropiadamente el líquido sobrenadante para lograr un estado húmedo (estado de suspensión), y opcionalmente secar la mezcla de reacción mediante secado con aire caliente.

5 Es preferible lavar el producto de reacción resultante en la segunda etapa una vez completada la reacción.

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

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

15 Según el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, es posible separar fácilmente componentes de materia prima sin reaccionar, subproductos de reacción (p. ej., haluro de alcoxitanio y complejo de tetracloruro de titanio-ácido carboxílico), e impurezas que permanecen en el producto de reacción lavando el producto de reacción en la segunda etapa después de poner los componentes en contacto entre sí para llevar a cabo una reacción.

En la segunda etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, se puede realizar un post-tratamiento apropiadamente sobre el producto de reacción obtenido mediante la reacción, o el producto de reacción que se ha lavado.

20 Por ejemplo, un compuesto de haluro de titanio tetravalente se puede poner en contacto con el producto de reacción obtenido mediante la reacción, o el producto de reacción que se ha lavado, o el producto de reacción se puede lavar después de poner en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente con el producto de reacción. El producto de reacción se puede lavar durante el post-tratamiento de la misma manera como se describió anteriormente.

25 Cuando se implementa el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, el producto de reacción sometido al post-tratamiento en la segunda etapa se puede someter a la tercera etapa (descrita a continuación). Obsérvese que es preferible someter el producto de reacción obtenido mediante la reacción, o el producto de reacción que se ha lavado, directamente a la tercera etapa sin someter el producto de reacción al post-tratamiento.

30 El producto obtenido en la segunda etapa normalmente está en forma de suspensión. El producto en forma de suspensión se puede dejar reposar apropiadamente, y el líquido sobrenadante se puede separar para lograr un estado húmedo (estado de suspensión). El producto se puede secar opcionalmente mediante secado con aire caliente.

35 El producto en forma de suspensión se puede someter directamente a la tercera etapa. Cuando se somete el producto en forma de una suspensión directamente a la tercera etapa, se puede omitir el tratamiento de secado, y no es necesario añadir un disolvente orgánico inerte en la tercera etapa.

Tercera etapa

40 En la tercera etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más terceros compuestos dadores de electrones internos se ponen en contacto con el producto obtenido mediante la segunda etapa de modo que se cumpla una relación "cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos \geq cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones interno" para llevar a cabo una reacción.

45 Ejemplos del compuesto de haluro de titanio tetravalente utilizado en la tercera etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención incluyen los mencionados anteriormente en relación con el compuesto de haluro de titanio tetravalente utilizado en la primera etapa.

Ejemplos del tercer compuesto dador de electrones internos utilizado en relación con el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención incluyen los compuestos mencionados anteriormente en relación con el segundo compuesto dador de electrones internos.

50 El tercer compuesto dador de electrones internos puede ser el mismo o diferente del primer compuesto dador de electrones internos, y puede ser el mismo o diferente del segundo compuesto dador de electrones internos.

En la tercera etapa incluida en el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el tercer compuesto dador de electrones internos se ponen en contacto con el producto de reacción obtenido en la segunda etapa para llevar a cabo una reacción.

5 En la tercera etapa, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el tercer compuesto dador de electrones internos se pueden poner preferiblemente en contacto con el producto de reacción obtenido en la segunda etapa mezclando apropiadamente el compuesto de haluro de titanio tetravalente, el tercer compuesto dador de electrones internos, y el producto de reacción obtenido en la segunda etapa en presencia de un disolvente orgánico inerte similar a los mencionados anteriormente en relación con la primera etapa.

En la tercera etapa, el tercer compuesto dador de electrones internos se puede poner en contacto con el producto de reacción obtenido en la segunda etapa bajo condiciones arbitrarias. Se pueden utilizar condiciones de reacción de contacto similares a las empleadas en la primera etapa.

10 Cuando se realiza la tercera etapa que pone en contacto el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el tercer compuesto dador de electrones internos con el producto de reacción obtenido en la segunda etapa para llevar a cabo una reacción, el compuesto de haluro de titanio tetravalente se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 50 moles, más preferiblemente de 0,2 a 20 moles, y aún más preferiblemente de 0,3 a 10 moles, referido a 1 mol del compuesto de magnesio (que se añade en la primera etapa).

15 Cuando se realiza la tercera etapa que pone en contacto el tercer compuesto dador de electrones internos con el producto de reacción obtenido en la segunda etapa para llevar a cabo una reacción, la relación molar (cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos/cantidad molar del compuesto de magnesio) del tercer compuesto dador de electrones internos con el compuesto de magnesio (que se añade en la primera etapa) es preferiblemente de 0,001 a 10, más preferiblemente de 0,002 a 1, y aún más preferiblemente de 0,003 a 0,6.

20 Cuando se realiza la tercera etapa que pone en contacto el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el tercer compuesto dador de electrones internos con el producto de reacción obtenido en la segunda etapa para llevar a cabo una reacción, la relación molar (cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos/cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos) del tercer compuesto dador de electrones internos con el primer compuesto dador de electrones internos (que se añade en la primera etapa) es preferiblemente de 0,01 a 0,9, más preferiblemente de 0,01 a 0,6, y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,4.

25 Cuando la relación molar (cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos/cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos) del tercer compuesto dador de electrones internos con el primer compuesto dador de electrones internos está dentro del rango anterior, es posible suprimir fácilmente una situación en la que se forma una gran cantidad de un compuesto complejo del segundo compuesto dador de electrones internos y el compuesto de haluro de titanio tetravalente, y mejora fácilmente la actividad de polimerización y estereorregularidad cuando se polimeriza una olefina utilizando el componente catalizador sólido resultante.

30 Es esencial que la cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos utilizado en la tercera etapa sea menor que la cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos utilizado en la primera etapa, e igual o inferior a la cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos utilizado en la segunda etapa (es decir, cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos > cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos \geq cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos).

35 Es esencial que la cantidad molar total del segundo compuesto dador de electrones internos utilizado en la segunda etapa y el tercer compuesto dador de electrones internos utilizado en la tercera etapa sea menor que la cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos utilizado en la primera etapa (es decir, cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos > (cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos + cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos)).

40 La relación molar (cantidad molar total del segundo compuesto dador de electrones internos utilizado en la segunda etapa y el tercer compuesto dador de electrones internos utilizado en la tercera etapa/cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos utilizado en la primera etapa) de la cantidad molar total del segundo compuesto dador de electrones internos utilizado en la segunda etapa y el tercer compuesto dador de electrones internos utilizado en la tercera etapa con la cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos utilizado en la primera etapa es preferiblemente de 0,02 a 0,95, más preferiblemente de 0,02 a 0,9, y aún más preferiblemente 0,02 a 0,8.

45 Cuando el primer compuesto dador de electrones internos utilizado en la primera etapa es un diéster de ácido dicarboxílico aromático, un éster de ácido policarboxílico alifático o un éster de ácido policarboxílico alicíclico, el segundo compuesto dador de electrones internos utilizado en la segunda etapa es un diéster de ácido carboxílico, y el tercer compuesto dador de electrones internos utilizado en la tercera etapa es un diéster de ácido carboxílico, el número total de átomos de carbono del resto éster del primer compuesto dador de electrones internos, el número total de átomos de carbono del resto éster del segundo compuesto dador de electrones internos, y el número total de átomos de carbono del resto éster del tercer compuesto dador de electrones internos puede ser idéntico o diferente.

50 Un compuesto dador de electrones internos en el que el número de átomos de carbono del resto éster es pequeño normalmente exhibe alta adhesión a un vehículo, y permite que las partículas de un componente catalizador sólido se agreguen fácilmente. Sin embargo, se tiende a producir una disminución en la actividad de polimerización cuando

se utiliza un componente catalizador sólido que solo soporta un compuesto dador de electrones internos en el que el número de átomos de carbono del resto éster es pequeño.

- 5 Por otro lado, un compuesto dador de electrones internos en el que el número de átomos de carbono del resto éster es grande exhibe baja adhesión a un vehículo, pero mejora la actividad de polimerización. Por lo tanto, es preferible incorporar preferentemente un compuesto dador de electrones internos en el que el número de átomos de carbono del resto éster es grande y que exhibe baja adhesión a un vehículo en el componente catalizador sólido, y luego poner en contacto una pequeña cantidad de un compuesto dador de electrones internos en el que el número de átomos de carbono del resto éster es pequeño y que exhibe alta adhesión a un vehículo con el componente catalizador sólido (opcionalmente por adición gradual) para llevar a cabo una reacción, ya que se puede suprimir la agregación de las partículas de catalizador y una disminución en la actividad de polimerización.

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

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

- 20 En la tercera etapa, es preferible poner los componentes en contacto entre sí con agitación en un recipiente equipado con un agitador que contiene una atmósfera de gas inerte de la que se ha retirado el agua.

Una vez completada la reacción, es preferible lavar el producto de reacción después de dejar reposar la mezcla de reacción, separar apropiadamente el líquido sobrenadante para lograr un estado húmedo (estado de suspensión), y opcionalmente secar la mezcla de reacción mediante secado con aire caliente.

Es preferible lavar el producto de reacción en la tercera etapa una vez completada de la reacción.

- 25 El producto de reacción normalmente se lava utilizando un agente de lavado. Ejemplos del agente de lavado incluyen los mencionados anteriormente en relación con la primera etapa.

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

- 30 Según el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, es posible separar componentes de materia prima sin reaccionar, subproductos de reacción (p. ej., haluro de alcoxititanio y complejo de tetracloruro de titanio-ácido carboxílico), e impurezas que permanecen en el producto de reacción lavando el producto de reacción en la tercera etapa después de poner los componentes en contacto entre sí para llevar a cabo una reacción.

- 35 Una vez completada la reacción, la suspensión obtenida mediante lavado se puede dejar reposar apropiadamente, el líquido sobrenadante se puede separar para lograr un estado húmedo (estado de suspensión), y la mezcla de reacción se puede opcionalmente secar mediante secado con aire caliente.

- 40 El producto obtenido después del lavado se puede utilizar directamente como el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas. Alternativamente, el producto se puede poner en contacto con un compuesto de haluro de titanio tetravalente, lavar (después del tratamiento) y utilizar como el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas. El producto se puede lavar de la misma manera que se describió anteriormente.

- 45 El componente catalizador sólido resultante para la polimerización de olefinas se puede formar en forma de partículas utilizando un método de secado por atomización que atomiza y seca una disolución o una suspensión utilizando un atomizador. Se puede obtener fácilmente un componente catalizador sólido esférico para la polimerización de olefinas que tiene una distribución puntiaguda de tamaño de partícula sin utilizar un compuesto de magnesio esférico en la primera etapa formando partículas utilizando el método de secado por atomización.

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

Si la segunda etapa y la tercera etapa se realizan en presencia de un compuesto de organoaluminio (p. ej., compuesto de alquilaluminio o haluro de alquilaluminio), se produce fácilmente una reacción en la que se separa el compuesto dador de electrones internos soportado sobre el producto. Si la segunda etapa y la tercera etapa se

realizan en presencia de un compuesto de silicio (p. ej., alcoxisilano), la adsorción del compuesto dador de electrones internos y la adsorción del compuesto de silicio compiten, y los efectos deseados pueden no obtenerse.

5 El método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención se puede implementar preferiblemente como se describe a continuación.

10 En la primera etapa, se suspende un compuesto de magnesio esférico en un disolvente orgánico inerte para preparar una suspensión, y el compuesto de haluro de titanio tetravalente se pone en contacto con la suspensión para llevar a cabo una reacción. El primer compuesto dador de electrones internos se pone en contacto con la suspensión a una temperatura de -20 a 130°C antes o después de poner el compuesto de haluro de titanio tetravalente en contacto con la suspensión, y el producto de reacción se lava con un disolvente orgánico inerte para obtener un producto de reacción sólido (α). Es preferible llevar a cabo una reacción de envejecimiento a baja temperatura antes o después de poner en contacto el primer compuesto dador de electrones interno con la suspensión.

15 En la segunda etapa, el segundo compuesto dador de electrones internos se pone en contacto con el producto de reacción sólido (α) obtenido en la primera etapa a una temperatura de 20 a 130°C (preferiblemente de 30 a 120°C, y más preferiblemente de 80 a 110°C) para llevar a cabo una reacción, y el producto de reacción se lava con un disolvente orgánico inerte para obtener un producto de reacción sólido (β).

20 En la tercera etapa, el compuesto de haluro de titanio tetravalente y el tercer compuesto dador de electrones internos se ponen en contacto con el producto de reacción sólido (β) obtenido en la segunda etapa a una temperatura de 20 a 130°C (preferiblemente de 30 a 120°C, y más preferiblemente de 80 a 110°C) en presencia de un disolvente orgánico inerte para llevar a cabo una reacción para obtener el componente catalizador sólido diana para la polimerización de olefinas.

25 La Tabla 1 muestra combinaciones preferidas del primer compuesto dador de electrones internos, el segundo compuesto dador de electrones internos y el tercer compuesto dador de electrones internos cuando se implementa el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención.

30 Específicamente, (1) una combinación de un diéster de ácido dicarboxílico aromático, un diéster de ácido dicarboxílico aromático y un diéster de ácido dicarboxílico aromático, (2) una combinación de un diéster de ácido dicarboxílico aromático, un éter carbonato y un diéster de ácido dicarboxílico aromático, (3) una combinación de un diéster de ácido dicarboxílico aromático, un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo y un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, (4) una combinación de un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, y un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, (5) una combinación de un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo y un éter carbonato, (6) una combinación de un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, un éter carbonato y un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, y (7) una combinación de un diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, un diéster de ácido carboxílico aromático y diéster de ácido carboxílico aromático, son preferibles como combinación del primer compuesto dador de electrones internos, el segundo compuesto dador de electrones internos y el tercer compuesto dador de electrones internos (véase la Tabla 1).

Tabla 1

	Primer compuesto dador de electrones internos	Segundo compuesto dador de electrones internos	Tercer compuesto dador de electrones internos
(1)	Diéster de ácido dicarboxílico aromático	Diéster de ácido dicarboxílico aromático	Diéster de ácido dicarboxílico aromático
(2)	Diéster de ácido dicarboxílico aromático	Éter carbonato	Diéster de ácido dicarboxílico aromático
(3)	Diéster de ácido dicarboxílico aromático	Diéster de ácido malónico sustituido con alquilo	Diéster de ácido malónico sustituido con alquilo
(4)	Diéster de ácido malónico sustituido con alquilo	Diéster de ácido malónico sustituido con alquilo	Diéster de ácido malónico sustituido con alquilo
(5)	Diéster de ácido malónico sustituido con alquilo	Diéster de ácido malónico sustituido con alquilo	Éter carbonato
(6)	Diéster de ácido malónico sustituido con alquilo	Éter carbonato	Diéster de ácido malónico sustituido con alquilo

	Primer compuesto dador de de electrones internos	Segundo compuesto dador de electrones internos	Tercer compuesto dador de electrones internos
(7)	Diéster de ácido malónico sustituido con alquilo	Diéster de ácido dicarboxílico aromático	Diéster de ácido dicarboxílico aromático

5 Cuando cualquiera de las combinaciones anteriores (véanse (1) a (7)) se utiliza como combinación del primer compuesto dador de electrones internos, el segundo compuesto dador de electrones internos y el tercer compuesto dador de electrones internos cuando se implementa el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, es posible producir fácilmente un homopolímero o copolímero de olefina que exhiba un alto MFR y excelente estereorregularidad.

10 Cuando se implementa el método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención, la operación de reacción de contacto en la primera etapa se puede realizar en presencia de un polisiloxano (es decir, un tercer componente).

Un polisiloxano es un polímero que incluye un enlace de siloxano (-Si-O-) en la cadena principal, y también se denomina "aceite de silicona". El polisiloxano puede ser un polisiloxano de tipo 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 cSt), y preferiblemente 0.03 a 5 cm²/s (3 a 500 cSt).

15 Ejemplos del polisiloxano de tipo cadena incluyen disiloxanos tales como hexametildisiloxano, hexaetildisiloxano, hexapropildisiloxano, hexafenildisiloxano, 1,3-divinitetrametildisiloxano, 1,3-diclorotetrametildisiloxano, 1,3-dibromotetrametildisiloxano, clorometilpentametildisiloxano, 1,3-bis(clorometil)tetrametildisiloxano, dimetilpolisiloxano y metilfenilpolisiloxano. Ejemplos del polisiloxano parcialmente hidrogenado incluyen metil hidrógeno polisiloxano que tiene un grado de hidrogenación de 10 a 80%. Ejemplos del polisiloxano cíclico incluyen
20 hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, 2,4,6-trimetilciclotrisiloxano y 2,4,6,8-tetrametilciclotetrasiloxano. Los ejemplos del polisiloxano modificado incluyen un dimetilsiloxano sustituido con un grupo de ácido graso superior, un dimetilsiloxano sustituido con un grupo epoxi y un dimetilsiloxano sustituido con un grupo polioxialquileo. Entre estos, son preferibles el decametilciclopentasiloxano y dimetilpolisiloxano, y es particularmente preferible el decametilciclopentasiloxano.

25 El contenido de átomos de magnesio en el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención es preferiblemente de 10 a 70% en masa, más preferiblemente de 10 a 50% en masa, más preferiblemente de 15 a 40% en masa, y particularmente preferiblemente de 15 a 25% en masa.

30 El contenido de átomos de titanio en el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención es preferiblemente de 0,5 a 8,0% en masa, más preferiblemente de 0,5 a 5,0% en masa, y aún más preferiblemente de 0,5 a 3,0% en masa.

35 El contenido de átomos de halógeno en el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención es preferiblemente de 20 a 88% en masa, más preferiblemente de 30 a 85% en masa, más preferiblemente de 40 a 80% en masa, y aún más preferiblemente 45 a 75% en masa.

El contenido del primer compuesto dador de electrones internos en el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención es preferiblemente de 0,1 a 30% en masa, más preferiblemente de 0,3 a 25% en masa, y aún más preferiblemente 1,0 a 20% en masa.

40 El contenido del segundo compuesto dador de electrones internos en el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención es preferiblemente de 0,1 a 30% en masa, más preferiblemente de 0,3 a 20% en masa, y particularmente preferiblemente de 0,5 a 10% en masa.

45 El contenido del tercer compuesto dador de electrones internos en el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención es preferiblemente de 0,1 a 30% en masa, más preferiblemente de 0,3 a 20% en masa, y particularmente preferiblemente de 0,5 a 10% en masa.

50 El contenido total del primer compuesto dador de electrones internos, el segundo compuesto dador de electrones internos y el tercer compuesto dador de electrones internos en el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención es preferiblemente de 1,5 a 30% en masa, más preferiblemente de 3,0 a 25% en masa, y particularmente preferiblemente de 6,0 a 25% en masa.

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

10 Obsérvese que el contenido de átomos de magnesio en el componente catalizador sólido se refiere a un valor obtenido disolviendo el componente catalizador sólido en una disolución de ácido clorhídrico y midiendo el contenido de átomos de magnesio utilizando un método de valoración con EDTA que utiliza una disolución de EDTA.

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

El contenido de átomos de halógeno en el componente catalizador sólido se refiere a un valor obtenido tratando el componente catalizador sólido utilizando una mezcla de ácido sulfúrico y agua purificada para obtener una disolución acuosa, aislando preparativamente una cantidad dada de la disolución acuosa y valorando átomos de halógeno con una disolución estándar de nitrato de plata (método de valoración de nitrato de plata).

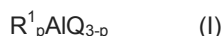
20 El contenido del primer compuesto dador de electrones internos, el contenido del segundo compuesto dador de electrones internos, el contenido del tercer compuesto dador de electrones internos y el contenido total del primer compuesto dador de electrones internos, del segundo compuesto dador de electrones internos, y del tercer compuesto dador de electrones internos en el componente catalizador sólido se refiere a valores medidos como se describe más adelante.

25 Por lo tanto las realizaciones de la invención proporcionan un método que puede producir fácilmente un nuevo componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que logra excelente actividad de polimerización de olefinas y actividad con respecto a hidrógeno durante la polimerización cuando se homopolimeriza o copolimeriza una olefina y puede producir un polímero de olefina que exhibe un alto MFR, alta estereorregularidad y excelente rigidez mientras se logra alta sostenibilidad de actividad de polimerización.

30 Catalizador de polimerización de olefinas

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

35 El catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención se produce poniendo en contacto entre sí el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención, un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente fórmula general (I) y un compuesto dador de electrones externos.



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

40 Los detalles del componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención se describieron anteriormente.

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

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

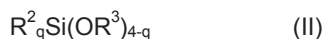
50 Ejemplos específicos del compuesto de organoaluminio representado por la fórmula general (I) incluyen uno o más compuestos seleccionados de trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, triisobutilaluminio, bromuro de dietilaluminio e hidruro de dietilaluminio. Entre estos, son preferibles trietilaluminio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

Ejemplos del compuesto dador de electrones externos utilizado para producir el catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención incluyen compuestos orgánicos que incluyen un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno. 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 dador de electrones externos puede ser un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, un compuesto de aminosilano que incluye un enlace Si-N-C.

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

10 Ejemplos del compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C y que se pueden utilizar como compuesto dador de electrones externos incluyen un compuesto de organosilicio representado por la siguiente fórmula general (II).



15 en donde R^2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, siempre que una pluralidad de R^2 sea idéntica o diferente cuando esté presente una pluralidad de R^2 , R^3 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, siempre que una pluralidad de R^3 sea idéntica o diferente cuando esté presente una pluralidad de R^3 , y q es un número entero de 0 a 3.

20 Ejemplos del compuesto de aminosilano que incluye un enlace Si-N-C y que se pueden utilizar como compuesto dador de electrones externos incluyen un compuesto de organosilicio representado por la siguiente fórmula general (III).



25 en donde R^4 y R^5 son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo, siempre que R^4 y R^5 sean idénticos o diferentes, y opcionalmente se unan entre sí para formar un anillo, R^6 es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo aliloxi, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, o un grupo ariloxi, siempre que una pluralidad de R^6 sea idéntica o diferente cuando esté presente una pluralidad de R^6 , y s es un número entero de 1 a 3.

35 Ejemplos del compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (II) o (III) incluyen fenilalcoxisilanos, alquilalcoxisilanos, fenilalquilalcoxisilanos, cicloalquilalcoxisilanos, alquil(cicloalquil)alcoxisilanos, (alquilamino)alcoxisilanos, alquil(alquilamino)alcoxisilanos, cicloalquil(alquilamino)alcoxisilanos, tetraalcoxisilanos, tetrakis(alquilamino)silanos, alquiltris(alquilamino)silanos, dialquilbis(alquilamino)silanos y trialquil(alquilamino)silanos. Ejemplos específicos del compuesto de organosilicio representado por la fórmula general (II) o (III) incluyen n-propiltrióxido de silano, ciclopentiltrióxido de silano, feniltrimetoxisilano, feniltrióxido de silano, t-butiltrimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, bis(2-etilhexil)dimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, dicitlohexildimetoxisilano, ciclohexilciclopentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, bis(etilamino)metiletilsilano, bis(etilamino)-t-butilmetilsilano, bis(etilamino)dicitlohexilsilano, dicitlopentilbis(etilamino)silano, bis(metilamino)(metilciclopentilamino)metilsilano, dietilaminotrióxido de silano, bis(ciclohexilamino)dimetoxisilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, bis(perhidroquinolino)dimetoxisilano, etil(isoquinolino)dimetoxisilano y similares. Por ejemplo, se pueden utilizar uno o más compuestos seleccionados de n-propiltrióxido de silano, feniltrimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, t-butilmetilbis(etilamino)silano, bis(etilamino)dicitlohexilsilano, dicitlopentilbis(etilamino)silano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano y dietilaminotrióxido de silano.

50 El componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio y el compuesto dador de electrones externos se puede utilizar para producir el catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención en una relación arbitraria siempre que se puedan lograr los efectos ventajosos de la invención. El compuesto de organoaluminio se utiliza preferiblemente en una cantidad de 1 a 2000 moles, y más preferiblemente de 50 a 1000 moles, por mol de los átomos de titanio incluidos en el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención. El compuesto dador de electrones externos se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,002 a 10 moles, más preferiblemente de 0,01 a 2 moles, y aún más preferiblemente de 0,01 a 0,5 moles, por mol del compuesto de organoaluminio.

5 El catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención se puede producir poniendo en contacto entre sí el componente catalizador sólido (α) para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio (β), y el compuesto dador de electrones externos (γ) utilizando un método conocido.

Los componentes se pueden poner en contacto entre sí en un orden arbitrario. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto entre sí en cualquiera de los órdenes que se muestran a continuación.

- (i) Componente catalizador sólido (α)→compuesto dador de electrones externos (γ)→compuesto de organoaluminio (β)
- 10 (ii) Compuesto de organoaluminio (β)→compuesto dador de electrones externos (γ)→componente catalizador sólido (α)
- (iii) Compuesto dador de electrones externos (γ)→componente catalizador sólido (α)→compuesto de organoaluminio (β)
- 15 (iv) Compuesto dador de electrones externos (γ)→compuesto de organoaluminio (β)→componente catalizador sólido (α)

Es preferible poner los componentes en contacto entre sí según el ejemplo de orden de contacto (ii).

20 Obsérvese que el símbolo "→" en los ejemplos de orden de contacto de (i) a (iv) indica el orden de contacto. Por ejemplo, "componente catalizador sólido (α)→compuesto de organoaluminio (β)→compuesto dador de electrones externos (γ)" significa que el compuesto de organoaluminio (β) se pone en contacto con (añadido a) el componente catalizador sólido (α), y el dador de electrones externos (γ) se pone en contacto con la mezcla.

25 El catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención se puede producir poniendo en contacto entre sí el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio y el compuesto dador de electrones externos en ausencia de una olefina, o se puede producir poniendo en contacto entre sí el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método de producción según una realización de la invención, el compuesto de organoaluminio y el compuesto dador de electrones externos en presencia de una olefina (es decir, en el sistema de polimerización).

30 Por lo tanto las realizaciones de la invención proporcionan un nuevo catalizador de polimerización de olefinas que logra excelente actividad de polimerización de olefinas y actividad con respecto al hidrógeno durante la polimerización cuando se homopolimeriza o copolimeriza una olefina, y puede producir un polímero de olefina que exhiba un alto MFR, alta estereorregularidad y excelente rigidez mientras se logra alta sostenibilidad de la actividad de polimerización.

A continuación, se describe un método para producir un polímero de olefina según una realización de la invención.

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

La olefina que se polimeriza utilizando el método para producir un polímero de olefina según una realización de la invención puede ser una o más olefinas seleccionadas de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinilciclohexano. Entre estos, son preferibles etileno, propileno y 1-buteno, y es más preferible propileno.

40 El propileno se puede copolimerizar con otra olefina. Es preferible someter el propileno y otra α -olefina a copolimerización en bloque. Un copolímero en bloque obtenido por copolimerización en bloque es un polímero que incluye dos o más segmentos en los que la composición de monómero cambia secuencialmente. Un copolímero en bloque obtenido mediante copolimerización en bloque tiene una estructura en la que dos o más cadenas poliméricas (segmentos) que difieren en la estructura primaria del polímero (p. ej., tipo de monómero, tipo de comonómero, composición de comonómero, contenido de comonómero, disposición de comonómero y estereorregularidad) están unidas dentro de una cadena molecular.

La olefina que se copolimeriza con propileno es preferiblemente una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono (que excluye propileno que tiene 3 átomos de carbono). Ejemplos específicos de la olefina incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinilciclohexano. Estas olefinas se pueden utilizar solas o en combinación. En particular, se utilizan preferiblemente etileno y 1-buteno.

50 La olefina se puede polimerizar utilizando el método para producir un polímero de olefina según una realización de la invención en presencia o ausencia de un disolvente orgánico.

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

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

- 5 Cuando se implementa el método para producir un polímero de olefina según una realización de la invención, la temperatura de polimerización es normalmente 200°C o menos, preferiblemente 100°C o menos. La temperatura de polimerización es preferiblemente de 60 a 100°C, y más preferiblemente de 70 a 90°C, desde el punto de vista de mejorar la actividad y la estereorregularidad. Cuando se implementa el método para producir un polímero de olefina según una realización de la invención, la presión de polimerización es preferiblemente 10 MPa o menos, y más preferiblemente 5 MPa o menos.
- 10 Se puede utilizar un método de polimerización continuo o un método de polimerización discontinuo. La olefina se puede polimerizar en una sola etapa, o se puede polimerizar en dos o más etapas.
- 15 Cuando se implementa el método para producir un polímero de olefina según una realización de la invención, la copolimerización en bloque de propileno y otra olefina se puede llevar a cabo normalmente polimerizando propileno, o copolimerizando propileno y una pequeña cantidad de α -olefina (p. ej., etileno) en la primera etapa, y copolimerizando propileno y una α -olefina (p. ej., etileno) en la segunda etapa en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención. Obsérvese que la reacción de polimerización de la primera etapa se puede llevar a cabo repetidamente varias veces, y la reacción de polimerización de la segunda etapa se puede llevar a cabo repetidamente varias veces (es decir, reacción de varias etapas).
- 20 Más específicamente, la copolimerización en bloque de propileno y otra olefina se puede llevar a cabo llevando a cabo la polimerización de la primera etapa mientras se ajusta la temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización de modo que la parte de polipropileno resultante represente de 20 a 90% en peso del copolímero final, introduciendo propileno y etileno u otra α -olefina en la segunda etapa, y polimerizando los componentes de modo que la parte de caucho (p. ej., caucho de etileno-propileno (EPR)) represente de 10 a 80% en peso del copolímero final.
- 25 La temperatura de polimerización en la primera etapa y la segunda etapa es preferiblemente de 200°C o menos, y más preferiblemente de 100°C o menos. La presión de polimerización en la primera etapa y la segunda etapa es preferiblemente de 10 MPa o menos, y más preferiblemente de 5 MPa o menos.
- 30 La reacción de copolimerización se puede llevar a cabo utilizando un método de polimerización continuo o un método de polimerización discontinuo. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en una etapa, o se puede llevar a cabo en dos o más etapas.
- El tiempo de polimerización (es decir, el tiempo de permanencia en el reactor) en cada etapa de polimerización, o el tiempo de polimerización cuando se utiliza un método de polimerización continuo, es preferiblemente de 1 minuto a 5 horas.
- 35 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 gaseosa en el que no se utiliza sustancialmente un disolvente. Entre estos, son preferibles un método de polimerización en masa y un método de polimerización en fase gaseosa. Es preferible utilizar un método de polimerización en fase gaseosa en la segunda etapa para suprimir la elución de las partículas de polipropileno (PP) incluidas en el EPR.
- 40 Cuando se implementa el método para producir un polímero de olefina según una realización de la invención, la polimerización preliminar se puede llevar a cabo poniendo en contacto parte o todos los componentes del catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención con la olefinas antes de polimerizar la olefinas (en lo sucesivo se puede denominar apropiadamente "polimerización principal").
- 45 Los componentes del catalizador de polimerización de olefinas según una realización de la invención se pueden poner en contacto con las olefinas en un orden arbitrario cuando se lleva a cabo la polimerización preliminar. Es preferible añadir el compuesto de organoaluminio a un sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de olefinas, añadir el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención al sistema de polimerización preliminar, y poner en contacto una o más olefinas (p. ej., propileno) con la mezcla. También es preferible añadir el compuesto de organoaluminio a un sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de olefinas, añadir el compuesto dador de electrones externos al sistema de polimerización preliminar, añadir el componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según una realización de la invención para el sistema de polimerización preliminar, y poner en contacto una o más olefinas (p. ej., propileno) con la mezcla.
- 50
- 55 Las olefinas sometidas a la polimerización principal, o un monómero tal como estireno se pueden utilizar para la polimerización preliminar. Las condiciones preliminares de polimerización pueden ser las mismas que las condiciones de polimerización anteriores.

Es posible mejorar la actividad catalítica y mejorar fácilmente la estereorregularidad, las propiedades de partículas, del polímero resultante llevando a cabo la polimerización preliminar.

- 5 Por lo tanto las realizaciones de la invención proporcionan un nuevo método que puede producir un polímero de olefina que exhibe un alto MFR, alta estereorregularidad y excelente rigidez mientras se logra alta sostenibilidad de la actividad de polimerización.

La invención se describe adicionalmente a continuación por medio de ejemplos. Obsérvese que los siguientes ejemplos son solo para fines ilustrativos.

- 10 En los ejemplos y ejemplos comparativos, la esfericidad de las partículas de dialcoximagnesio y el contenido de átomos de magnesio, átomos de titanio, átomos de halógeno y el compuesto dador de electrones internos en el componente catalizador sólido se midieron como se describe a continuación.

Esfericidad de partículas de dialcoximagnesio

- 15 La esfericidad de las partículas de dialcoximagnesio se determinó fotografiando las partículas de dialcoximagnesio utilizando un microscopio electrónico de barrido ("JSM-7500F" fabricado por JEOL Ltd.) con un aumento en el que se mostraron de 500 a 1000 partículas de dialcoximagnesio en una pantalla, tomando muestras aleatoriamente de 500 o más partículas de dialcoximagnesio de las partículas de dialcoximagnesio fotografiadas, determinando el área S y la longitud circunferencial L de cada partícula de dialcoximagnesio utilizando un software de análisis de imagen ("MacView Ver. 4.0" fabricado por MOUNTECH Co., Ltd.), calculando la esfericidad de cada partícula de dialcoximagnesio utilizando la siguiente expresión, y calculando el valor medio aritmético.

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

Contenido de átomos de magnesio en el componente catalizador sólido

- 25 El componente catalizador sólido del que se había separado completamente el componente disolvente mediante calentamiento (secado) bajo presión reducida se pesó y se disolvió en una disolución de ácido clorhídrico. Después de la adición de naranja de metilo (indicador) y de una disolución saturada de cloruro de amonio, la mezcla se neutralizó con amoníaco acuoso, se calentó, se enfrió y se filtró para separar un precipitado (hidróxido de titanio). Se aisló una cantidad dada del filtrado preparativamente y se calentó. Después de la adición de un tampón y de un indicador mixto EBT, los átomos de magnesio se valoraron utilizando una disolución de EDTA para determinar el contenido de átomos de magnesio en el componente catalizador sólido (método de valoración con EDTA).

Contenido de átomos de titanio en el componente catalizador sólido

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

Contenido de átomos de halógeno en el componente catalizador sólido

- 35 El componente catalizador sólido del que se había separado completamente el componente disolvente mediante calentamiento (secado) bajo presión reducida se pesó, y se trató con una mezcla de ácido sulfúrico y agua purificada para obtener una disolución acuosa. Una cantidad dada de la disolución acuosa se aisló preparativamente, y los átomos de halógeno se valoraron con una disolución estándar de nitrato de plata utilizando un dispositivo de valoración automático: ("COM-1500" fabricado por Hiranuma Sangyo Co., Ltd.) para determinar el contenido de átomos de halógeno en el componente catalizador sólido (método de valoración de nitrato de plata).

- 40 Contenido del compuesto dador de electrones internos en el componente catalizador sólido

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

Condiciones de medición

Columna: columna de relleno (2,6 (diámetro) × 2,1m, Silicona SE-30 10%, Chromosorb WAW DMCS 80/100, fabricado por GL Sciences Ltd.)

- 50 Detector: detector de ionización de llama (FID)

Gas portador: helio, velocidad de flujo: 40ml/min

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

Ejemplo 1

5 Producción de componente catalizador sólido

(1) Primera etapa

Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente por gas de nitrógeno, se cargó con 40 ml (364 mmol) de tetracloruro de titanio y 60 ml (565 mmol) de tolueno para preparar una disolución.

10 Se añadió una suspensión preparada utilizando 20 g (175 mmol) de dietoximagnesio esférico (esfericidad (l/w): 1,10), 80 ml (753 mmoles) de tolueno y 1,8 ml (7,8 mmol) de ftalato de di-n-propilo a la disolución. La mezcla se agitó a una temperatura de -5°C durante 1 hora, y se calentó a 110°C. Se añadieron 5,4 ml (23,4 mmol) de ftalato de di-n-propilo por etapas a la mezcla mientras se calentaba la mezcla. Después de hacer reaccionar la mezcla a una temperatura de 110°C durante 2 horas con agitación, la mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

15 Después de la adición de 187 ml de tolueno (100°C) a la suspensión del producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió cuatro veces para lavar el producto de reacción. Después de la adición de 170 ml (1600 mmol) de tolueno y 30 ml (273 mmol) de tetracloruro de titanio, la mezcla se calentó a 110°C y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (I).

(2) Segunda etapa

25 Se añadió tolueno a la suspensión del producto de reacción que incluía el componente sólido (I) para ajustar la concentración de tetracloruro de titanio en la mezcla de reacción a 0,2% en masa, y la mezcla se calentó mientras se añadían 0,4 ml (2,5 mmol) de 2-etoxietilcarbonato de etilo. La mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 100°C durante 1 hora con agitación. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (II).

(3) Tercera etapa

30 Se añadieron 170 ml (1600 mmol) de tolueno y 30 ml (273 mmol) de tetracloruro de titanio a la suspensión del producto de reacción que incluía el componente sólido (II). La mezcla se calentó a 110°C, y se hizo reaccionar durante 1 hora con agitación. Una vez completada la reacción, el líquido sobrenadante (tolueno) se separó. Después de la adición de 180 ml de tolueno y 20 ml (182 mmol) de tetracloruro de titanio, la mezcla se calentó. Después de la adición de 0,4 ml (2,5 mmol) de 2-etoxietilcarbonato de etilo, la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 110°C durante 2 horas con agitación. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

35 Después de la adición de 187 ml de tolueno (100°C) a la suspensión de producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió dos veces. Después de la adición de 150 ml de n-heptano (60°C) a la suspensión de producto de reacción resultante, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió cinco veces para lavar el producto de reacción para obtener aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (A1) para la polimerización de olefinas.

40 El componente de catalizador sólido (A1) tenía un contenido de átomos de magnesio de 20,3% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,3% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 61,2% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 15,8% en masa y un contenido de 2-etoxietilcarbonato de etilo de 1,9% en masa.

Preparación del catalizador de polimerización de propileno y polimerización de propileno

45 Un autoclave (volumen interno: 2,0 l) equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado completamente por gas nitrógeno, se cargó con 1,32 mmol de trietilaluminio, 0,13 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS) y el componente catalizador sólido (A1) (0,0013 mmol sobre una base de átomos de titanio) para preparar un catalizador de polimerización de olefinas.

El autoclave se cargó con 9,0 l de gas de hidrógeno y 1,4 l de propileno licuado. El propileno licuado se sometió a polimerización preliminar a una temperatura de 20°C durante 5 minutos bajo una presión de 1,1 MPa, se calentó y se polimerizó a una temperatura de 70°C durante 1 hora bajo una presión de 3,5 MPa para obtener un polímero de propileno (polipropileno).

La actividad de polimerización de propileno por gramo del componente catalizador sólido, el índice de fluidez (MFR) del polímero, el contenido soluble en p-xileno (XS) en el polímero y la fracción de pentada isotáctica (NMR-mmmm) del polímero se midieron como se describe a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5 Actividad de polimerización de propileno

La actividad de polimerización de propileno por gramo del componente catalizador sólido se calculó utilizando la siguiente expresión. Actividad de polimerización de propileno (kg-pp/g de catalizador) = masa (kg) de polipropileno / masa (g) de componente catalizador sólido incluido en el catalizador de polimerización de olefinas.

Índice de fluidez (MFR) del polímero

10 El índice de fluidez (MFR) (índice de fluidez) (g/10 min) del polímero se midió de acuerdo con ASTM D1238 (JIS K 7210).

Contenido soluble en xileno (XS) en el polímero

15 Un matraz equipado con un agitador se cargó con 4,0 g del polímero (polipropileno) y 200 ml de p-xileno. La temperatura externa se incrementó para que fuera igual o mayor que el punto de ebullición (aproximadamente 150°C) de xileno, y el polímero se disolvió durante 2 horas mientras se mantenía el contenido de p-xileno en el matraz a una temperatura (de 137 a 138°C) bajo la condición de punto de ebullición. La disolución se enfrió a 23°C durante 1 hora, y un componente insoluble y un componente soluble se separaron mediante filtración. Se recogió una disolución del componente soluble, y el p-xileno se evaporó mediante calentamiento (secado) bajo presión reducida. Se calculó el peso del residuo y se calculó la relación relativa (% en masa) con respecto al polímero (propileno) para determinar el contenido soluble en xileno (XS).

20

Fracción pentada isotáctica (NMR-mmmm) del polímero

25 El término "fracción pentada isotáctica (NMR-mmmm)" se refiere a la fracción (%) de una unidad monomérica de propileno situada en el centro de una cadena isotáctica (es decir, una cadena en la que cinco unidades de monómero de propileno están secuencialmente meso-unidas) de una unidad pentada en una cadena molecular de polipropileno que se mide mediante el método descrito en A. Zambelli et al., *Macromolecules*, 6, 925 (1973). La fracción pentada isotáctica (NMR-mmmm) se calcula utilizando ¹³C-NMR. Se calculó la fracción de área del pico de mmmm con respecto a los picos de absorción total en la región de metil-carbono del espectro ¹³C-NMR, y se tomó como la fracción pentada isotáctica.

30

La fracción pentada isotáctica (NMR-mmmm) del polímero se determinó realizando la medición de ¹³C-RMN utilizando un dispositivo de RMN ("JNM-ECA400" fabricado por JEOL Ltd.) en las siguientes condiciones.

35

Condiciones de medición ¹³C-RMN

Modo de medición: método de desacoplamiento de protones

Ancho de pulso: 7,25 µs

Tiempo de repetición de pulso: 7,4 s

35 Recuento de integración: 10.000

Disolvente: tetracloroetano-d2

Concentración de muestra: 200 mg/3,0 ml

Módulo de flexión (FM)

40 El polímero se moldeó por inyección para preparar una muestra de medición de propiedades. La muestra se acondicionó en una habitación con temperatura controlada mantenida a una temperatura de 23°C durante 144 horas o más, y de acuerdo con JIS K 7171, se midió el módulo de flexión (FM) (MPa) utilizando la muestra siempre que no se observara un líquido/polvo exudado en la superficie del mismo.

Preparación del catalizador de copolimerización y copolimerización en bloque de etileno-propileno

45 Se preparó un catalizador de copolimerización como se describe a continuación utilizando el componente catalizador sólido (A1), y se produjo un copolímero mediante polimerización multietapa como se describe a continuación. La actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de copolimerización del ICP (copolímero de impacto)) durante la copolimerización se midió como se describe a continuación para evaluar la sostenibilidad de la actividad de polimerización y la proporción de bloques, el módulo de flexión (FM) y la resistencia al impacto Izod del se midió el copolímero en bloques de etileno-propileno resultante.

- 5 Un autoclave (volumen interno: 2,0 l) equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado completamente por gas nitrógeno, se cargó con 2,4 mmol de trietilaluminio, 0,24 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS) y el componente catalizador sólido (A1) (0,003 mmol sobre una base de átomos de titanio) para preparar un catalizador de copolimerización de etileno-propileno (B1).
- 10 El autoclave que contenía el catalizador de copolimerización de etileno-propileno (B1) se cargó con propileno licuado (15 mol) y gas hidrógeno (presión parcial: 0,20 MPa). El propileno licuado se sometió a polimerización preliminar a una temperatura de 20°C durante 5 minutos, y se sometió a polimerización de propileno de primera etapa (homopolimerización) a una temperatura de 70°C durante 75 minutos. La presión dentro del autoclave volvió a la presión normal. Después de reemplazar la atmósfera interna del autoclave por nitrógeno, se pesó el autoclave. Después de alimentar al autoclave con etileno, propileno e hidrógeno en una proporción molar de 1,0/1,0/0,043, la mezcla se calentó a 70°C y se hizo reaccionar a 70°C durante 1 hora bajo una presión de 1,2 MPa mientras se alimentaba con etileno propileno e hidrógeno en una proporción de 2/2/0,086 (l/min) para obtener un copolímero de etileno-propileno.
- 15 La actividad de copolimerización de etileno-propileno (kg-ICP/(g-cat·hr)) se midió como se describe a continuación, el módulo de flexión (FM) del copolímero de etileno-propileno se midió como se describió anteriormente, y la proporción de bloques (% en masa), y la resistencia al impacto Izod del copolímero de etileno-propileno se midió como se describe a continuación.
- Los resultados se muestran en la Tabla 3.
- 20 Actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) (kg-ICP/(g-cat·hr))
- La actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) cuando se produce el copolímero en bloque de etileno-propileno se calculó utilizando la siguiente expresión.
- Actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (kg-ICP/(g-cat·hr)) = ((I (kg) - G (kg)) / masa (g) de componente catalizador sólido incluido en el catalizador de polimerización de olefinas) / 1,0 (h)
- 25 Obsérvese que I es la masa (kg) del autoclave después de completar la copolimerización, y G es la masa (kg) del autoclave después de que se hayan retirado los monómeros sin reaccionar una vez completada la polimerización de homo-PP.
- Proporción de bloques (% en masa)
- La proporción de bloques del copolímero se calculó utilizando la siguiente expresión. Proporción de bloques (% en masa) = $\{(I \text{ (kg)} - G \text{ (kg)}) / (I \text{ (kg)} - F \text{ (kg)})\} \times 100$
- 30 Obsérvese que I es la masa (kg) del autoclave una vez completada la copolimerización, G es la masa (kg) del autoclave después de que se hayan retirado los monómeros sin reaccionar una vez completada la polimerización de homo-PP, y F es la masa (kg) del autoclave.
- Resistencia al impacto Izod
- 35 Se añadieron 0,10% en peso de LRGANOX 1010 (fabricado por BASF), 0,10% en peso de IRGAFOS 168 (fabricado por BASF), y 0,08% en peso de estearato de calcio al copolímero de etileno-propileno, y la mezcla se amasó y granuló utilizando un extrusor de un solo tornillo para obtener gránulos del copolímero de etileno-propileno.
- Los gránulos del copolímero de etileno-propileno se introdujeron en una máquina de moldeo por inyección (temperatura del molde: 60°C, temperatura del cilindro: 230°C), y se moldearon por inyección para preparar una muestra de medición de propiedades.
- 40 La muestra se acondicionó en una habitación con temperatura controlada mantenida a una temperatura de 23°C durante 144 horas o más, y la resistencia al impacto Izod (de 23°C y -30°C) de la muestra se midió de acuerdo con JIS K 7110 ("Method of Izod impact test for rigid plastics") utilizando un aparato de ensayo Izod ("Modelo A-121804405" fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.).
- 45 Forma de la muestra: ISO 180/4A, espesor: 3,2 mm, ancho: 12,7 mm, longitud: 63,5 mm
- Forma de muesca: muesca de tipo A (radio: 0,25 mm) formada utilizando un troquel provisto de una muesca
- Temperatura: de 23°C y -30°C
- Velocidad de impacto: 3,5 m/s
- Energía de péndulo nominal: 5,5 J (23°C) y 2,75 J (-30°C)
- 50 Ejemplo 2

Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (A2) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó 0,5 ml (2,2 mmoles) de ftalato de di-n-propilo en la tercera etapa en lugar de 0,4 ml (2,5 mmoles) de 2-etoxietilcarbonato de etilo.

- 5 El componente de catalizador sólido (A2) tenía un contenido de átomos de magnesio de 20,3% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,6% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 60,5% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 16,1% en masa y un contenido de 2-etoxietilcarbonato de etilo de 1,1% en masa.

- 10 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (A2) en lugar del componente catalizador sólido (A1), y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

15 Ejemplo 3

- 20 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 2 utilizando el componente catalizador sólido (A2) obtenido en el Ejemplo 2, excepto que 0,13 mmol o 0,24 mmol de dicitlopentilbis(etilamino)silano (DCPEAS) se utilizó en lugar de 0,13 mmol o 0,24 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS), y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 2. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo 4

- 25 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 2 utilizando el componente catalizador sólido (A2) obtenido en el Ejemplo 2, excepto que se utilizó 0,13 mmol o 0,24 mmol de dietilaminotrietoxisilano (DEATES) en lugar de 0,13 mmoles o 0,24 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS), y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 2. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo 5

- 35 Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente de catalizador sólido (A3) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que la cantidad de 2-etoxietilcarbonato de etilo añadida en la segunda etapa se cambió de 0,4 ml (2,5 mmoles) a 0,6 ml (3,7 mmoles), y la cantidad de ftalato de di-n-propilo añadida en la tercera etapa se cambió de 0,5 ml (2,2 mmoles) a 0,6 ml (2,6 mmoles).

El componente de catalizador sólido (A3) tenía un contenido de átomos de magnesio de 19,9% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,3% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 61,3% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 15,7% en masa y un contenido de 2-etoxietilcarbonato de etilo de 2,0% en masa.

- 40 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno, y se produjo polipropileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador sólido (A3) en lugar del componente catalizador sólido (A1) y se evaluó la actividad de polimerización de propileno y el polímero resultante. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 6

- 45 Se produjo un componente catalizador sólido (A4) de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que se utilizó 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano (cantidad equimolar) en la segunda etapa en lugar de 0,4 ml (2,5 mmoles) de 2-etoxietilcarbonato de etilo.

- 50 El componente catalizador sólido (A4) tenía un contenido de átomos de magnesio de 20,4% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,3% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 60,8% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 14,6% en masa, y un contenido de 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano de 1,8% en masa.

- 55 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y se produjo polipropileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (A4) en lugar del componente catalizador sólido (A1), y se evaluó la actividad de polimerización de propileno y el polímero resultante. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 7

5 Se produjo un componente catalizador sólido (A5) de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto que se utilizó 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano (cantidad equimolar) en la tercera etapa en lugar de 0,5 ml (2,2 mmoles) de ftalato de di-n-propilo. El componente catalizador sólido (A5) tenía un contenido de átomos de magnesio de 20,2% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,2% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 61,6% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 15,3% en masa, y un contenido de 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano de 3,7% en masa.

10 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno, y se produjo polipropileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (A5) en lugar del componente catalizador sólido (A1), y se evaluó la actividad de polimerización de propileno y el polímero resultante. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 8

Producción de componente catalizador sólido

15 (1) Primera etapa

20 Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente por gas nitrógeno, se cargó con 120 ml (819 mmoles) de n-heptano. Después de la adición de 15 g (158 mmoles) de cloruro de magnesio anhidro y 106 ml (274 mmoles) de tetrabutoxititanio, la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 90°C durante 1,5 horas para obtener una disolución homogénea. Después de enfriar la disolución a 40°C, se añadieron 24 ml (88 mmoles) de metil hidrógeno polisiloxano (20 cSt) a la disolución mientras se mantenía la temperatura de la disolución a una temperatura de 40°C, y se llevó a cabo una reacción de precipitación durante 5 horas. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción, y el producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano.

25 Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente por gas nitrógeno, se cargó con 40 g de producto de reacción, y se añadió n-heptano al matraz de modo que la concentración del producto de reacción fuera 200 mg/ml. Después de la adición de 12 ml (105 mmoles) de SiCl₄, la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 90°C durante 3 horas. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción, y el producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano.

30 Después de la adición de n-heptano de modo que la concentración del producto de reacción fuera 100 mg/ml, se añadieron 20 ml (182 mmol) de TiCl₄ a la mezcla. Después de la adición de 7,2 ml (27,1 mmol) de ftalato de dibutilo, la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 95°C durante 3 horas. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

35 Después de la adición de 120 ml de n-heptano a la suspensión de producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió siete veces para lavar el producto de reacción para obtener una suspensión de producto de reacción que incluye un componente sólido (I).

(2) Segunda etapa

40 Se añadieron 100 ml (695 mmoles) de n-heptano a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (I). Después de la adición de 0,6 ml (3,8 mmoles) de 2-etoxietilcarbonato de etilo, la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 95°C durante 3 horas. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (II).

45 (3) Tercera etapa

50 Se añadieron 187 ml (1760 mmoles) de tolueno y 20 ml (182 mmoles) de tetracloruro de titanio a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (II), y la mezcla se calentó a 80°C. Después de la adición de 1,0 ml (5,0 mmoles) de ftalato de dietilo, la mezcla se hizo reaccionar durante 1 hora con agitación bajo reflujo. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

55 Después de la adición de 187 ml de tolueno (100°C) a la suspensión de producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió dos veces. Después de la adición de 150 ml de n-heptano (60°C), la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió cinco veces para lavar el producto de reacción para obtener aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (A6) para la polimerización de olefinas.

El componente catalizador sólido (A6) tenía un contenido de átomos de magnesio de 19,7% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,0% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 62,1% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 12,6% en masa y un contenido de 2-etoxietilcarbonato de etilo de 1,4% en masa.

Preparación del catalizador de polimerización de propileno y polimerización de propileno

Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y se produjo polipropileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (A6) en lugar del componente catalizador sólido (A1), y se evaluó la actividad de polimerización de propileno y el polímero resultante. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 1

Síntesis del componente catalizador sólido

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

(1) Primera etapa de reacción

Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente por gas nitrógeno, se cargó con 20 ml (182 mmoles) de tetracloruro de titanio y 40 ml (376 mmoles) de tolueno para preparar una disolución.

Se añadió a la disolución una suspensión preparada utilizando 10 g (88 mmoles) de dietoximagnesio esférico (esfericidad (l/w): 1,10) y 47 ml (442 mmoles) de tolueno. La mezcla se agitó a una temperatura de 4°C durante 1 hora. Después de la adición de 2,7 ml (10,2 mmoles) de ftalato de di-n-butilo, la mezcla se calentó a 105°C y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

Después de la adición de 87 ml de tolueno (100°C) a la suspensión de producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió cuatro veces para lavar el producto de reacción. Después de la adición de 20 ml de tetracloruro de titanio y 80 ml de tolueno, la mezcla se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

Después de la adición de 87 ml de tolueno (100°C) a la suspensión de producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió cuatro veces para lavar el producto de reacción para obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (I).

(2) Segunda etapa de reacción

Se añadieron 20 ml (182 mmoles) de tetracloruro de titanio, 47 ml (442 mmoles) de tolueno y 0,54 ml (2,0 mmoles) de ftalato de di-n-butilo a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (I). La mezcla se calentó a 100°C, y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción que incluye un componente sólido (II).

Después de la adición de 87 ml de tolueno (100°C) a la suspensión de producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió cuatro veces. Después de la adición de 67 ml de n-heptano (40°C), la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió diez veces para lavar el producto de reacción para obtener un componente catalizador sólido (a1) en forma de suspensión.

El componente catalizador sólido (a1) tenía un contenido de átomos de magnesio de 18,8% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,9% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 64,0% en masa y un contenido de diéster de ácido ftálico total de 14,9% en masa.

Preparación del catalizador de polimerización de olefinas y polimerización de olefinas

Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (a1) en lugar del componente catalizador sólido (A1), y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo Comparativo 2

Se produjo un componente catalizador sólido (a2) de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que se utilizaron 3,3 ml (13,4 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo en la segunda etapa (véase (2)) en lugar de 0,54 ml (2,0 mmoles) de ftalato de di-n-butilo.

- 5 El componente catalizador sólido (a2) tenía un contenido de átomos de magnesio de 18,6% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,5% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 64,9% en masa, y un contenido total de un diéster de ácido ftálico y un diéster de ácido diisobutilmalónico de 13,8% en masa.

- 10 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (a2) en lugar del componente catalizador sólido (A1), y se produjo polipropileno y copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las tablas 2 y 3.

Ejemplo 9

- 15 Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (A7) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó 0,7 ml (3,0 mmoles) de ftalato de di-n-propil en la segunda etapa en lugar de 0,4 ml (2,5 mmoles) de 2-etoxietilcarbonato de etilo y se utilizó 0,7 ml (3,0 mmoles) de ftalato de di-n-propilo en la tercera etapa en lugar de 0,4 ml (2,5 mmoles) de 2-etoxietilcarbonato de etilo.

- 20 El componente catalizador sólido (A7) tenía un contenido de átomos de magnesio de 18,6% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,3% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 59,0% en masa, y un contenido de diéster de ácido ftálico total de 20,0% en masa.

- 25 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (A7) en lugar del componente catalizador sólido (A1), y se utilizó 0,13 mmol o 0,24 mmol de dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) en lugar de 0,13 mmol o 0,24 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMDMS), y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

- 30 Ejemplo 10

- 35 Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (A8) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo en la segunda etapa en lugar de 0,4 ml (2,5 mmoles) de 2-etoxietilcarbonato de etilo, y se utilizó 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo en la tercera etapa en lugar de 0,4 ml (2,5 mmoles) de 2-etoxietilcarbonato de etilo.

- El componente catalizador sólido (A8) tenía un contenido de átomos de magnesio de 19,0% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,1% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 60,1% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 18,8% en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 4,7% en masa.

- 40 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (A8) en lugar del componente catalizador sólido (A7) y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 9. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP), y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 3.

Ejemplo 11

- 50 Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (A9) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó 0,4 ml (1,8 mmoles) de bencilidenmalonato de dietilo en la segunda etapa en lugar de 0,4 ml (2,5 mmoles) de 2-etoxietilcarbonato de etilo, y se utilizó 0,4 ml (1,8 mmoles) de bencilidenmalonato de dietilo en la tercera etapa en lugar de 0,4 ml (2,5 mmoles) de 2-etoxietilcarbonato de etilo.

- 55 El componente catalizador sólido (A9) tenía un contenido de átomos de magnesio de 19,4% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,7% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 61,3% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 16,9% en masa y un contenido de bencilidenmalonato de dietilo 6,0% en masa.

Se preparó un catalizador de polimerización de propileno, y se produjo polipropileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (A9) en lugar del componente catalizador sólido (A1), y se evaluó la actividad de polimerización de propileno y el polímero resultante. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

5

Ejemplo 12

Producción de componente catalizador sólido

(1) Primera etapa

Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente por gas nitrógeno se cargó con 120 ml (819 mmoles) de n-heptano. Después de la adición de 15 g (158 mmoles) de cloruro de magnesio anhidro y 106 ml (274 mmoles) de tetrabutoxititanio, la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 90°C durante 1,5 horas para obtener una disolución homogénea. Después de enfriar la disolución a 40°C, se añadieron 24 ml (88 mmoles) de metil hidrógeno polisiloxano (20 cSt) a la disolución, y se llevó a cabo una reacción de precipitación durante 5 horas. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción, y el producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano.

10

15

20

Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente por gas nitrógeno se cargó con 40 g del producto de reacción, y se añadió n-heptano al matraz de modo que la concentración del producto de reacción fue 200 mg/ml. Después de la adición de 12 ml (105 mmoles) de SiCl_4 , la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 90°C durante 3 horas. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción, y el producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano.

25

Después de la adición de n-heptano de modo que la concentración del producto de reacción fuera 100 mg/ml, se añadieron 20 ml (182 mmoles) de TiCl_4 a la mezcla. Después de la adición de 7,2 ml (27,1 mmoles) de ftalato de dibutilo, la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 95°C durante 3 horas. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

Después de la adición de 120 ml de n-heptano a la suspensión de producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió siete veces para lavar el producto de reacción para obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (I).

30

(2) Segunda etapa

Se añadieron 100 ml (695 mmoles) de n-heptano a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (I). Después de la adición de 1,0 ml (4,4 mmoles) de ftalato de di-n-propilo, la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 95°C durante 3 horas. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (II).

35

(3) Tercera etapa

Se añadieron 187 ml (1760 mmoles) de tolueno y 20 ml (182 mmoles) de tetracloruro de titanio a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (II), y la mezcla se calentó. Después de la adición de 1,0 ml (5,0 mmoles) de ftalato de dietilo, la mezcla se hizo reaccionar durante 1 hora con agitación bajo reflujo. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

40

Después de la adición de 187 ml de tolueno (100°C) a la suspensión de producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió dos veces. Después de la adición de 150 ml de n-heptano (60°C), la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió cinco veces para lavar el producto de reacción para obtener aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (A10) para la polimerización de olefinas.

45

El componente catalizador sólido (A10) tenía un contenido de átomos de magnesio de 18,9% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,8% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 63,6% en masa, un contenido de diéster de ácido carboxílico total de 15,4% en masa y un contenido de ftalato de dietilo de 2,5% en masa.

50

Preparación del catalizador de polimerización y polimerización de propileno

Se preparó un catalizador de polimerización de propileno, y el propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (A10) en lugar del componente catalizador sólido (A7), se utilizó 0,13 mmol de dietilaminotrietoxisilano (DEATES) en lugar de 0,13 mmol de dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS), y la cantidad de gas hidrógeno se cambió de 9,0 l a 6,0 l, y se evaluó la actividad de polimerización y el polímero resultante de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

55

Ejemplo 13

5 Se preparó un catalizador de polimerización, y el propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 12 utilizando el componente catalizador sólido (A10) obtenido en el Ejemplo 12, excepto que se utilizó 0,13 mmol de dicitlopentilbis(etilamino)silano (DCPEAS) en lugar de 0,13 mmol de dietilaminotrietoxisilano (DEATES), y se evaluó la actividad de polimerización y el polímero resultante de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Actividad de polimerización	MFR (g/10 min)	XS (% de masa)	NMR-mmmm (%)
Ejemplo 1	42,2	4,0	0,6	99,1
Ejemplo 2	56,9	4,4	0,9	98,9
Ejemplo 3	53,5	33	0,9	99,0
Ejemplo 4	50,7	28	1,0	98,9
Ejemplo 5	45,5	4,9	0,7	-
Ejemplo 6	55,0	5,1	0,6	99,0
Ejemplo 7	48,4	7,3	0,6	99,0
Ejemplo 8	41,6	6,6	0,9	-
Ejemplo 9	64,3	2,6	0,5	98,8
Ejemplo 10	56,2	5,7	1,0	98,6
Ejemplo 11	58,8	3,0	0,7	-
Ejemplo 12	44,2	34	0,8	-
Ejemplo 13	48,3	39	0,7	-
Ejemplo Comparativo 1	57,6	29	0,9	97,7
Ejemplo Comparativo 2	63,1	46	0,9	97,6

10

Tabla 3

	Actividad del ICP (kg-ICP/g-cathr)	MFR (g/10 min)	Relación de bloque (% de masa)	FM (MPa)	Resistencia al impacto Izod (23°C) (J/m)	Resistencia al impacto Izod (-30°C) (J/m)
Ejemplo 1	17,0	9,3	27	1200	No se rompió	7,7
Ejemplo 2	16,3	12	24	1250	16,5	6,7
Ejemplo 3	18,6	20	28	1050	No se rompió	9,2
Ejemplo 4	12,5	24	22	1400	10,5	4,6

	Actividad del ICP (kg-ICP/g-cathr)	MFR (g/10 min)	Relación de bloque (% de masa)	FM (MPa)	Resistencia al impacto Izod (23°C) (J/m)	Resistencia al impacto Izod (-30°C) (J/m)
Ejemplo 9	21,6	10	23	1300	12,0	4,8
Ejemplo 10	18,3	15	23	1350	11,5	4,6
Ejemplo Comparativo 1	11,3	9,8	20	1050	8,5	4,9

5 Como se desprende de los resultados mostrados en las Tablas 2 y 3, los catalizadores de polimerización de olefinas preparados respectivamente utilizando los componentes catalizadores sólidos obtenidos en los Ejemplos 1 a 13 lograron alta actividad de polimerización de olefinas y alta actividad de polimerización del ICP (es decir, alta sostenibilidad de polimerización de olefinas durante la copolimerización). Los polímeros de propileno resultantes tenían un índice de fluidez (MFR) satisfactorio (es decir, exhibían excelente moldeabilidad), y tenían un contenido soluble en xileno (XS) satisfactorio y fracción pentada isotáctica (RMN-mmmm) (es decir, exhibían una estereorregularidad excelente). Los copolímeros resultantes tenían una proporción de bloques satisfactoria (es decir, se logró excelente rendimiento de copolimerización del copolímero de impacto (ICP)). Se mejoró también el equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto.

10 Dado que los catalizadores de polimerización de olefinas obtenidos en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se prepararon utilizando el componente catalizador sólido que se produjo sin realizar la segunda o la tercera etapa, los polímeros de propileno resultantes tenían un bajo contenido soluble de xileno (XS) y una baja fracción pentada isotáctica (RMN-mmmm) (es decir, exhibió estereorregularidad inferior) (véanse las Tablas 2 y 3). Los catalizadores de polimerización de olefinas obtenidos en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 lograron baja actividad de polimerización del ICP (es decir, sostenibilidad inferior de la polimerización de olefinas durante la copolimerización) y produjo un copolímero que tenía una baja proporción de bloques (es decir, logró baja actividad de copolimerización). El equilibrio entre el módulo de flexión (FM) y la resistencia al impacto Izod de los copolímeros resultantes fue insuficiente (es decir, los copolímeros tenían una rigidez insuficiente).

Ejemplo 14

Producción del componente de catalizador sólido

(1) Primera etapa

25 Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente por gas nitrógeno, se cargó con 40 ml (364 mmoles) de tetracloruro de titanio y 60 ml (565 mmoles) de tolueno para preparar una disolución.

30 Se añadió a la solución una suspensión preparada utilizando 20 g (175 mmoles) de dietoximagnesio esférico (esfericidad: 1,10), 80 ml (753 mmoles) de tolueno y 2,2 ml (7,8 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo. La mezcla se agitó a una temperatura de -5°C durante 1 hora, y se calentó a 110°C. Se añadieron 6,6 ml (23,4 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo por etapas a la mezcla mientras se calentaba la mezcla. Después de hacer reaccionar la mezcla a una temperatura de 110°C durante 2 horas con agitación, la mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

35 Después de la adición de 187 ml de tolueno (100°C) a la suspensión de producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió cuatro veces para lavar el producto de reacción para obtener una suspensión de producto de reacción que incluye un componente sólido (I).

(2) Segunda etapa

40 Se añadió tolueno a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (I) para ajustar la concentración de tetracloruro de titanio en la mezcla de reacción a 0,2% en masa, y la mezcla se calentó. Después de la adición de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo a una temperatura de 80°C, la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 80°C durante 1 hora con agitación. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (II).

(3) Tercera etapa

Se añadieron 170 ml (1600 mmol) de tolueno y 30 ml (273 mmol) de tetracloruro de titanio a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (II). La mezcla se calentó a 110°C y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. Una vez completada la reacción, el líquido sobrenadante (tolueno) se separó.
 5 Después de la adición de 180 ml de tolueno y 20 ml (182 mmoles) de tetracloruro de titanio, la mezcla se calentó. Después de la adición de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo a una temperatura de 80°C, la mezcla se calentó a 110°C y se hizo reaccionar durante 1 hora con agitación.

La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

10 Después de la adición de 187 ml de tolueno (100°C) a la suspensión de producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió dos veces. Después de la adición de 150 ml de n-heptano (60°C), la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió cinco veces para lavar el producto de reacción, y el componente disolvente se evaporó secando la mezcla bajo presión reducida para obtener aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (C1) para la polimerización de olefinas.
 15

El componente catalizador sólido (C1) tenía un contenido de átomos de magnesio de 18,1% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,8% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 18,0% en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 6,5% en masa.

Preparación del catalizador de polimerización de propileno y polimerización de propileno

20 Un autoclave (volumen interno: 2,0 l) equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado completamente por gas nitrógeno, se cargó con 1,32 mmoles de trietilaluminio, 0,13 mmol de dicitoclopentildimetoxisilano (DCPDMS), y el componente catalizador sólido (C1) (0,0013 mmol sobre una base de átomos de titanio) para preparar un catalizador de polimerización de olefinas.

25 El autoclave se cargó con 1,5 l de gas hidrógeno y 1,4 l de propileno licuado. El propileno licuado se sometió a polimerización preliminar a una temperatura de 20°C durante 5 minutos bajo una presión de 1,1 MPa, se calentó y se polimerizó a una temperatura de 70°C durante 1 hora bajo una presión de 3,5 MPa para obtener un polímero de propileno (polipropileno).

30 La actividad de polimerización por gramo del componente catalizador sólido, el contenido soluble de p-xileno (XS) en el polímero, el índice de fluidez (MFR) del polímero, la fracción pentada isotáctica (NMR-mmmm) del polímero, y el módulo de flexión (FM) del polímero se midió como se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Preparación del catalizador de copolimerización y copolimerización en bloque de etileno-propileno

35 Se preparó un catalizador de copolimerización como se describe a continuación utilizando el componente catalizador sólido, y se produjo un copolímero mediante polimerización multietapa como se describe a continuación. La actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP (copolímero de impacto)) se midió durante la copolimerización para evaluar la sostenibilidad de la actividad de polimerización y se midió el índice de fluidez (MFR), la proporción de bloques, el módulo de flexión (FM) y la resistencia al impacto Izod del copolímero en bloques de etileno-propileno resultante.

40 Un autoclave (volumen interno: 2,0 l) equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado completamente por gas nitrógeno, se cargó con 2,4 mmoles de trietilaluminio, 0,24 mmol de dicitoclopentildimetoxilano (DCPDMS), y el componente catalizador sólido (C1) (0,003 mmol sobre una base de átomos de titanio) para preparar un catalizador de copolimerización de etileno-propileno (D1).

45 El autoclave que contenía el catalizador de copolimerización de etileno-propileno (D1) se cargó con propileno licuado (15 moles) y gas hidrógeno (presión parcial: 0,20 MPa). El propileno licuado se sometió a polimerización preliminar a una temperatura de 20°C durante 5 minutos, y se sometió a polimerización de propileno de primera etapa (homopolimerización) a una temperatura de 70°C durante 75 minutos. La presión dentro del autoclave volvió luego a la presión normal.

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

Se midió la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) (g-ICP/(g-cat·h)), el índice de fluidez (MFR), la proporción de bloques (% de masa), el módulo de flexión (FM) y la resistencia al impacto Izod del copolímero de etileno-propileno como se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

55 Ejemplo 15

Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (C2) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que la cantidad de diisobutilmalonato de dietilo añadida por etapas en la primera etapa se cambió de 6,6 ml (23,4 mmoles) a 5,9 ml (21,1 mmoles), la cantidad de diisobutilmalonato de dimetilo añadida en la segunda etapa se cambió de 0,8 ml (3,2 mmoles) a 0,4 ml (1,6 mmoles), y la cantidad de diisobutilmalonato de dimetilo añadido en la tercera etapa se cambió de 0,8 ml (3,2 mmol) a 0,4 ml (1,6 mmol).

El componente catalizador sólido (C2) tenía un contenido de átomos de magnesio de 18,3% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,9% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 61,1% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 17,1% en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 3,1% en masa.

Se preparó un catalizador de polimerización de propileno, y se produjo polipropileno de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (C2) en lugar del componente catalizador sólido (C1) y se evaluó la actividad de polimerización de propileno y el polímero resultante.

Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 16

Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (C3) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizó bencilidenmalonato de dietilo (cantidad equimolar) en la primera etapa en lugar de diisobutilmalonato de dietilo, se utilizó bencilidenmalonato de dietilo (cantidad equimolar) en la segunda etapa en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo, y se utilizó bencilidenmalonato de dietilo (cantidad equimolar) en la tercera etapa en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo.

El componente catalizador sólido (C3) tenía un contenido de átomos de magnesio de 21,3% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,9% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 64,6% en masa y un contenido total de bencilidenmalonato de dietilo de 10,5% en masa.

Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (C3) en lugar del componente catalizador sólido (C1) y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 14. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP), y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

Ejemplo 17

Producción del componente de catalizador sólido

Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente de catalizador sólido (C4) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que la suspensión se preparó en la primera etapa utilizando una mezcla de 1,1 ml (3,9 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo y 0,9 ml (4,0 mmoles) de bencilidenmalonato de dietilo en lugar de 2,2 ml (7,8 mmoles) de diisobutilmalonato de dietilo, se utilizó una mezcla de 0,2 ml (0,7 mmol) de diisobutilmalonato de dietilo y 0,2 ml (0,9 mmol) de bencilidenmalonato de dietilo en la segunda etapa en lugar de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo y se utilizó una mezcla de 0,2 ml (0,7 mmol) de diisobutilmalonato de dietilo y 0,2 ml (0,9 mmol) de bencilidenmalonato de dietilo en la tercera etapa en lugar de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo.

El componente de catalizador sólido (C4) tenía un contenido de átomos de magnesio de 21,0% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,1% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 64,1% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 11,9% en masa, y un contenido de bencilidenmalonato de dietilo de 3,9% en masa.

Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (C4) en lugar del componente catalizador sólido (C1), y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 14. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

Ejemplo 18

Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (C5) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizó 2-etoxietilcarbonato de etilo (cantidad equimolar) en la primera etapa en lugar de diisobutilmalonato de dietilo.

5 El componente catalizador sólido (C5) tenía un contenido de átomos de magnesio de 21,9% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,7% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 63,9% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 11,5% en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 6,5% en masa.

Se preparó un catalizador de polimerización de propileno, y el propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (C5) en lugar del componente catalizador sólido (C1), y se evaluó la actividad de polimerización y el polímero resultante. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 19

10 Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (C6) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que el primer compuesto dador de electrones internos añadido en la primera etapa se cambió de 8,8 ml (31,2 mmoles) (en total) de diisobutilmalonato de dietilo a 5,3 ml (20,8 mmoles) (en total) de 3,3-bis(metoximetil)-2,6-dimetilheptano, y se utilizó 0,4 ml (1,8 mmoles) de bencilidenmalonato de dietilo en la segunda etapa y la tercera etapa en lugar de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo.

15 El componente catalizador sólido (C6) tenía un contenido de átomos de magnesio de 21,6% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,1% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 63,3% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 12,6% en masa y un contenido de bencilidenmalonato de dietilo de 3,2% en masa.

20 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y se polimerizó propileno de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (C6) en lugar del componente catalizador sólido (C1), y se evaluó la actividad de polimerización y el polímero resultante. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 3

25 Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (c1) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizaron 1,6 ml (6,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo en la segunda etapa en lugar de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo, y la tercera etapa no se realizó.

30 El componente catalizador sólido (c1) tenía un contenido de átomos de magnesio de 16,4% en masa, un contenido de átomos de titanio de 4,2% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 59,0% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 20,1% en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 7,4% en masa.

35 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (c1) en lugar del componente catalizador sólido (C1) y se produjo polipropileno y copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 14. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP), y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

Ejemplo Comparativo 4

40 Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (c2) para la polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizaron 1,6 ml (6,5 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo en la tercera etapa en lugar de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo, y la segunda etapa no se realizó.

45 El componente de catalizador sólido (c2) tenía un contenido de átomos de magnesio de 17,4% en masa, un contenido de átomos de titanio de 3,7% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 59,5% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 19,2% en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 6,4% en masa.

50 Se produjo polipropileno y un copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (c2) en lugar del componente catalizador sólido (C1), y se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP), y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 20

Producción de componente catalizador sólido

(1) Primera etapa

Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente por gas nitrógeno se cargó con 40 ml (364 mmoles) de tetracloruro de titanio y 60 ml (565 mmoles) de tolueno para preparar una solución.

5 Se añadió a la solución una suspensión preparada utilizando 20 g (175 mmoles) de dietoximagnesio esférico (esfericidad (l/w): 1,10), 80 ml (753 mmoles) de tolueno y 1,9 ml (7,7 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo. La mezcla se agitó a una temperatura de -5°C durante 1 hora, y se calentó a 110°C. Se añadieron 5,7 ml (23,1 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo por etapas a la mezcla mientras se calentaba la mezcla. Después de hacer reaccionar la mezcla a una temperatura de 110°C durante 2 horas con agitación, la mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

10 Después de la adición de 187 ml de tolueno (100°C) a la suspensión de producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió cuatro veces para lavar el producto de reacción. Después de la adición de 170 ml (1600 mmoles) de tolueno y 30 ml (273 mmoles) de tetracloruro de titanio, la mezcla se calentó a 110°C y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

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

20 (2) Segunda etapa

Se añadió tolueno a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (I) para ajustar la concentración de tetracloruro de titanio en la mezcla de reacción a 0,2% en masa, y la mezcla se calentó. Después de la adición de 0,4 ml (2,5 mmoles) de 2-etoxietilcarbonato de etilo a una temperatura de 80°C, la mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 100°C durante 1 hora con agitación. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción que incluía un componente sólido (II).

(3) Tercera etapa

30 Se añadieron 170 ml (1600 mmoles) de tolueno y 30 ml (273 mmoles) de tetracloruro de titanio a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido (II). La mezcla se calentó a 110°C, y se hizo reaccionar durante 1 hora con agitación. Una vez completada la reacción, el líquido sobrenadante (tolueno) se separó. Después de la adición de 180 ml de tolueno y 20 ml (182 mmoles) de tetracloruro de titanio, la mezcla se calentó. Después de la adición de 0,8 ml (3,2 mmoles) de diisobutilmalonato de dimetilo a una temperatura de 80°C, la mezcla se calentó a 110°C y se hizo reaccionar durante 2 horas con agitación. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó para obtener una suspensión de producto de reacción.

35 Después de la adición de 187 ml de tolueno (100°C) a la suspensión del producto de reacción, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió dos veces. Después de la adición de 150 ml de n-heptano (60°C) a la suspensión de producto de reacción resultante, la mezcla se agitó y se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Esta operación se repitió cinco veces para lavar el producto de reacción para obtener aproximadamente 20 g de un componente catalizador sólido (C7) para la polimerización de olefinas.

40 El componente catalizador sólido (C7) tenía un contenido de átomos de magnesio de 18,9% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,1% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 61,6% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 16,1% en masa y un contenido de diisobutilmalonato de dimetilo de 14,5% en masa.

45 Preparación del catalizador de polimerización de olefinas y evaluación de la polimerización

Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (C7) en lugar del componente catalizador sólido (C1), y se produjo polipropileno y copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 14. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

Ejemplo 21

55 Se produjeron aproximadamente 20 g de un componente de catalizador sólido (C8) de la misma manera que en el Ejemplo 20, excepto que se utilizó diisobutilmalonato de dietilo (cantidad equimolar) en la primera etapa en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo.

5 El componente catalizador sólido (C8) tenía un contenido de átomos de magnesio de 18,6% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,2% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 60,8% en masa, un contenido de compuesto dador de electrones internos total de 16,3% en masa, un contenido de diisobutilmalonato de dietilo de 1,5% en masa, y un contenido de 2-etoxietilcarbonato de etilo de 1,1% en masa.

Se preparó un catalizador de polimerización de propileno, y el propileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (C8) en lugar del componente catalizador sólido (C1), y se evaluó la actividad de polimerización y el polímero resultante. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Actividad de polimerización (kg-pp/g-cat)	MFR (g/10 min)	XS (% de masa)	NMR-mmmm (%)	FM (MPa)
Ejemplo 14	54,0	16	1,8	97,4	1510
Ejemplo 15	59,6	13	1,9	-	-
Ejemplo 16	49,7	1,8	1,2	97,7	1460
Ejemplo 17	51,5	13	1,5	97,5	1500
Ejemplo 18	44,2	4,3	0,6	-	-
Ejemplo 19	50,4	4,9	0,7	-	-
Ejemplo 20	46,6	25	1,3	97,7	1540
Ejemplo 21	51,3	15	1,5	-	-
Ejemplo Comparativo 3	38,3	60	3,3	95,5	1420
Ejemplo Comparativo 4	18,4	58	3,5	95,3	1460

10

Tabla 5

	Actividad del ICP (kg-ICP/g-cat-hr)	MFR (g/10 min)	Relación de bloque (% de masa)	FM (MPa)	Resistencia al impacto Izod (23°C) (J/m)	Resistencia al impacto Izod (-30°C) (J/m)
Ejemplo 14	15,9	12	24	1050	16,9	6,3
Ejemplo 16	11,1	8	22	1100	11,5	5,7
Ejemplo 17	14,1	10	23	1050	12,8	5,9
Ejemplo 20	13,8	26	26	1070	No se rompió	7,5
Ejemplo Comparativo 3	7,9	24	18	1120	7,2	3,9
Ejemplo Comparativo 4	5,6	26	19	1090	8,0	4,1

Ejemplo 22

15 Se produjo un componente catalizador sólido (C9) de la misma manera que en el Ejemplo 14, excepto que se añadió diisobutilmalonato de dimetilo (cantidad equimolar) en la primera etapa como primer compuesto dador de electrones internos en lugar de diisobutilmalonato de dietilo, se añadió maleato de dietilo (cantidad equimolar) en la segunda etapa como segundo compuesto dador de electrones internos en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo y se añadió

maleato de dietilo (cantidad equimolar) en la tercera etapa como tercer compuesto dador de electrones internos en lugar de diisobutilmalonato de dimetilo.

- 5 El componente de catalizador sólido (C9) tenía un contenido de átomos de magnesio de 19,3% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,4% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 60,3% en masa, un contenido total de compuesto dador de electrones internos (compuesto de diéster de ácido carboxílico) de 14,9 % en masa, y un contenido de maleato de dietilo de 4,1% en masa.

- 10 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (C9) en lugar del componente catalizador sólido (A7) y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 9. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

Ejemplo 23

- 15 Se produjo un componente catalizador sólido (C10) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo (cantidad equimolar) en la primera etapa como primer compuesto dador de electrones internos en lugar de ftalato de di-n-propilo, se añadió ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo (cantidad equimolar) en la segunda etapa como segundo compuesto dador de electrones internos en lugar de etilcarbonato de 2-etoxietilo, y se añadió ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dietilo (cantidad equimolar) en la tercera etapa como tercer compuesto dador de electrones internos en lugar de 2-etoxietilcarbonato de etilo.

20 El componente catalizador sólido (C10) tenía un contenido de átomos de magnesio de 19,4% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,2% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 60,0% en masa y un contenido total de compuesto dador de electrones internos (compuesto de diéster de ácido carboxílico) de 13,3% en masa.

- 25 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (C10) en lugar del componente de catalizador sólido (A7) y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 9. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP), y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

30 Ejemplo 24

- 35 Se produjo un componente catalizador sólido (C11) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dipropilo (cantidad equimolar) en la primera etapa como primer compuesto dador de electrones internos en lugar de ftalato de di-n-propilo, se añadió ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dipropilo (cantidad equimolar) en la segunda etapa como segundo compuesto dador de electrones internos en lugar de 2-etoxietilcarbonato etilo, y se añadió ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dipropilo (cantidad equimolar) en la tercera etapa como tercer compuesto dador de electrones internos en lugar de 2-etoxietilcarbonato de etilo.

El componente catalizador sólido (C11) tenía un contenido de átomos de magnesio de 19,8% en masa, un contenido de átomos de titanio de 2,5% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 60,1% en masa y un contenido total de compuesto dador de electrones internos (compuesto de diéster de ácido carboxílico) de 11,9% en masa.

- 40 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (C11) en lugar del componente catalizador sólido (A7) y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 9. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

Ejemplo 25

- 50 Se produjo un componente de catalizador sólido (C12) de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto que la segunda etapa se realizó como se describe a continuación. Específicamente, se añadió tolueno a la suspensión de producto de reacción que incluía el componente sólido obtenido en la primera etapa para ajustar la concentración de tetracloruro de titanio en la mezcla de reacción a 0,2% en masa, y la mezcla se calentó mientras se añadía 0,7 ml (3,0 mmol) de ftalato de di-n-propilo. La mezcla se hizo reaccionar a una temperatura de 100°C durante 1 hora con agitación. La mezcla de reacción resultante se dejó reposar, y el líquido sobrenadante se separó. Se añadió tolueno a la suspensión de producto de reacción para ajustar la concentración de tetracloruro de titanio en la mezcla de reacción a 0,1% en masa para obtener un producto de reacción que incluía un componente sólido.

El componente catalizador sólido (C12) tenía un contenido de átomos de magnesio de 20,2% en masa, un contenido de átomos de titanio de 1,9% en masa, un contenido de átomos de halógeno de 59,6% en masa, y un contenido total de compuesto dador de electrones internos (compuesto de diéster de ácido carboxílico) de 18,9% en masa.

- 5 Se preparó un catalizador de polimerización de propileno y un catalizador de copolimerización de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto que se utilizó el componente catalizador sólido (C12) en lugar del componente catalizador sólido (A7) y se produjo polipropileno y un copolímero en bloque de etileno-propileno de la misma manera que en el Ejemplo 9. Se evaluó la actividad de polimerización de propileno, la actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad de ICP) y los polímeros resultantes de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6

	Actividad de polimerización (kg-pp/g-cat)	MFR (g/10 min)	XS (% de masa)	NMR- m m m m (%)	FM (MPa)
Ejemplo 22	47,2	13	1,3	97,8	1550
Ejemplo 23	51,2	2,5	0,9	98,1	1570
Ejemplo 24	56,1	3,0	1,2	97,7	1550
Ejemplo 25	66,4	2,4	0,4	98,9	1590

Tabla 7

	Actividad del ICP (g-pp/g-cat)	Relación de bloque (% de masa)
Ejemplo 22	13,9	25
Ejemplo 23	17,3	27
Ejemplo 24	15,7	26
Ejemplo 25	22,6	25

- 15 Como se desprende de los resultados mostrados en las Tablas 4 a 7, los catalizadores de polimerización de olefinas preparados respectivamente utilizando los componentes catalizadores sólidos obtenidos en los Ejemplos 14 a 25 lograron alta actividad de polimerización de olefinas y buena actividad (respuesta) con respecto al hidrógeno durante la polimerización, y lograron alta actividad de ICP (es decir, alta sostenibilidad de la polimerización de olefinas durante la copolimerización).

- 20 Los polímeros resultantes tenían un índice de fluidez (MFR) satisfactorio (es decir, presentaban moldeabilidad excelente), tenían un contenido en xileno soluble (XS) satisfactorio y una fracción pentada isotáctica (RMN-mmmm) (es decir, exhibían excelente estereorregularidad) satisfactoria, y tenían un módulo de flexión (FM) satisfactorio (es decir, exhibió excelente resistencia física tal como rigidez). Los copolímeros resultantes tenían una proporción de bloques satisfactoria (es decir, se alcanzó un rendimiento de copolimerización de copolímero de impacto (ICP) excelente).

- 25 Dado que los catalizadores de polimerización de olefinas obtenidos en los Ejemplos Comparativos 3 y 4 se prepararon utilizando el componente catalizador sólido que se produjo sin realizar la segunda etapa o la tercera etapa, la actividad de polimerización de olefinas fue baja o el polímero resultante tenía una fracción pentada isotáctica inferior (NMR-mmmm) (es decir, exhibió estereorregularidad baja), o el copolímero de impacto (ICP) tenía una baja resistencia al impacto Izod (véanse las Tablas 4 y 5).

Aplicación industrial

- 35 Las realizaciones de la invención proporcionan por lo tanto un método para producir un nuevo componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que logra excelente actividad de polimerización de olefinas y actividad con respecto al hidrógeno durante la polimerización cuando se homopolimeriza o copolimeriza una olefina, y puede producir un homopolímero o copolímero de olefina que exhiba un alto MFR y estereorregularidad excelente mientras se logra alta sostenibilidad de la actividad de polimerización, y también proporciona un nuevo catalizador de polimerización de olefinas y un método para producir un polímero de olefina.

REIVINDICACIONES

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

5 una primera etapa que pone en contacto entre sí un compuesto de magnesio, un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más primeros compuestos dadores de electrones internos para llevar a cabo una reacción, seguido de lavado;

una segunda etapa que pone en contacto uno o más segundos compuestos dadores de electrones internos con un producto obtenido en la primera etapa sin añadir un compuesto de haluro de titanio tetravalente de modo que se cumpla una relación "cantidad molar del primer compuesto dador de electrones internos > cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos", para llevar a cabo una reacción; y

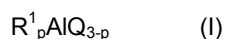
10 una tercera etapa que pone en contacto un compuesto de haluro de titanio tetravalente y uno o más terceros compuestos dadores de electrones internos con un producto obtenido en la segunda etapa, de modo que se cumpla una relación "cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos \geq cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos", para llevar a cabo una reacción.

2. El método para producir un componente catalizador sólido para polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en donde el segundo compuesto dador de electrones internos se utiliza de modo que una relación "cantidad molar del segundo compuesto dador de electrones internos/cantidad molar del compuesto de magnesio" es de 0,001 a 10.

20 3. El método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en donde el tercer compuesto dador de electrones internos se usa de modo que una relación "cantidad molar del tercer compuesto dador de electrones internos/cantidad molar del compuesto de magnesio" es de 0,001 a 10.

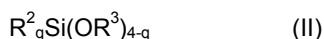
25 4. El método para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas según la reivindicación 1, en donde el segundo compuesto dador de electrones internos se pone en contacto con el producto obtenido en la primera etapa en un disolvente orgánico inerte para lo que el contenido de compuesto de haluro de titanio tetravalente se mantiene en 0 a 5% en masa.

30 5. Un catalizador de polimerización de olefinas producido poniendo en contacto entre sí un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas obtenido mediante el método para producir un componente catalizador sólido para polimerización de olefinas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, un compuesto de organoaluminio representado por una fórmula general (I), y un compuesto dador de electrones externos,

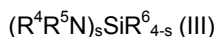


en donde R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, Q es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p es un número real que cumple $0 < p \leq 3$.

35 6. El catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 5, en donde el compuesto dador de electrones externos es uno o más compuestos de organosilicio seleccionados de un compuesto de organosilicio representado por una fórmula general (II) y un compuesto de organosilicio representado por una fórmula general (III),



40 en donde R^2 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, siempre que una pluralidad de R^2 sea idéntica o diferente cuando esté presente una pluralidad de R^2 , R^3 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, siempre que una pluralidad de R^3 sea idéntica o diferente cuando esté presente una pluralidad de R^3 , y q es un número entero de 0 a 3,



45 en donde R^4 y R^5 son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo, siempre que R^4 y R^5 sean idénticos o diferentes, y opcionalmente se unan entre sí para formar un anillo, R^6 es un grupo alquilo lineal que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, un grupo alcoxi lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo viniloxi, un grupo aliloxi, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo, o un grupo ariloxi, siempre que una pluralidad de R^6 sea idéntica o diferente cuando esté presente una pluralidad de R^6 , y s es un número entero de 1 a 3.

7. Un método para producir un polímero de olefina que comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 5.

5 8. Un método para producir un polímero de olefina que comprende polimerizar una olefina en presencia del catalizador de polimerización de olefinas según la reivindicación 6.