

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 465**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2003 PCT/JP2003/010740**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2004 WO04020480**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2003 E 03791282 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 1533322**

54 Título: **Componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas y catalizador**

30 Prioridad:

29.08.2002 JP 2002251077

18.09.2002 JP 2002271014

27.12.2002 JP 2002380729

27.12.2002 JP 2002380730

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

16.10.2019

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 y

SATO, MAKI

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 727 465 T3

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

DESCRIPCIÓN

Componente de catalizador sólido para polimerización de olefinas y catalizador

Campo técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a un componente de catalizador sólido y un catalizador para la polimerización de olefinas, que exhibe una alta actividad y una excelente actividad catalítica frente al hidrógeno y pueden producir polímeros altamente estereorregulares con un alto rendimiento.

Estado de la técnica

10 En la técnica se conoce un componente de catalizador sólido que contiene magnesio, titanio, un compuesto donador de electrones y un halógeno como componentes esenciales utilizados para la polimerización de olefinas como el propileno. Se ha propuesto un gran número de métodos para polimerizar o copolimerizar olefinas en presencia de un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el componente de catalizador sólido anterior, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organosilicio. Por ejemplo, la publicación de patente japonesa no examinada No. (en lo sucesivo denominada como, JP-A) 63310/1982 y JP-A No. 63311/1982 proponen un método para polimerizar olefinas, particularmente olefinas con tres o más átomos de carbono, en las cuales se usa un catalizador que comprende un componente de catalizador sólido que contiene un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio y un donador de electrones, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organosilicio que tiene un enlace Si-OC en combinación. Sin embargo, debido a que estos métodos no son necesariamente satisfactorios para producir polímeros altamente estereorregulares con un alto rendimiento, se ha deseado la mejora de estos métodos.

20 El documento JP-A No. 3010/1988 propone un catalizador y un método para polimerizar propileno. El catalizador comprende un componente de catalizador sólido, obtenido al procesar un polvo producido a partir de dialcoxi magnesio, diéster de ácido dicarboxílico aromático, hidrocarburo aromático y haluro de titanio con calor, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organosilicio.

25 El documento JP-A No. 315406/1989 propone otro catalizador de polimerización de propileno y un método para polimerizar propileno en presencia de este catalizador. El catalizador comprende un componente de catalizador sólido obtenido al preparar una suspensión de dietoxi magnesio y alquilbenceno, lo que hace que esta suspensión entre en contacto con tetracloruro de titanio y reaccione el producto resultante con dicloruro de ácido ftálico, un compuesto de organoaluminio y un compuesto de organosilicio.

30 Todas las tecnologías convencionales descritas anteriormente han logrado ciertos resultados al mejorar la actividad catalítica hasta el punto de permitir prescindir de una etapa de eliminación de cenizas para eliminar residuos de catalizadores como cloro y titanio de los polímeros formados, mejorando el rendimiento de polímeros estereorregulares, y mejorando la durabilidad de la actividad catalítica durante la polimerización.

35 Los polímeros producidos utilizando estos catalizadores se utilizan en una variedad de aplicaciones que incluyen productos formados tales como artículos eléctricos para vehículos y domésticos, contenedores y películas. Estos productos se fabrican fundiendo polvos de polímeros producidos por polimerización y formando los polímeros fundidos utilizando varios moldes. En la fabricación de productos formados, en particular, los productos grandes por moldeo por inyección, los polímeros fundidos a veces requieren una alta fluidez (un índice de fluidez). En consecuencia, se han realizado una gran cantidad de estudios para aumentar el índice de fluidez de los polímeros.

40 El índice de fluidez depende en gran medida del peso molecular de los polímeros. En la industria, el hidrógeno generalmente se agrega como un regulador de peso molecular para polímeros durante la polimerización de propileno. En este caso, generalmente se agrega una gran cantidad de hidrógeno para producir polímeros de bajo peso molecular que tienen un alto índice de fluidez. Sin embargo, la cantidad de hidrógeno que se puede agregar está limitada porque la resistencia a la presión del reactor está limitada debido a la seguridad. Para agregar una mayor cantidad de hidrógeno, la presión parcial de los monómeros a polimerizar debe reducirse. La disminución de la presión parcial, sin embargo, se acompaña de una disminución de la productividad. Además, el uso de una gran cantidad de hidrógeno puede provocar un problema de costo. Por lo tanto, se ha deseado el desarrollo de un catalizador capaz de producir polímeros con un alto índice de fluidez usando una cantidad más pequeña de hidrógeno, en otras palabras, un catalizador que tenga una alta actividad frente al hidrógeno y pueda producir un polímero altamente estereorregular con un alto rendimiento. Sin embargo, las tecnologías convencionales mencionadas anteriormente fueron insuficientes para resolver estos problemas.

45 Además, teniendo en cuenta estos problemas medioambientales, se desea el desarrollo de un compuesto sin un anillo de benceno en lugar de los compuestos que contienen un anillo de benceno utilizados principalmente como donadores de electrones para preparar el componente de catalizador sólido en las tecnologías convencionales mencionadas anteriormente.

55 El documento US 6.204.215 B1 se refiere a un componente de catalizador sólido para la polimerización de olefinas y un catalizador que comprende dicho componente, que se usan en homopolimerización y copolimerización de α -

olefinas para obtener homopolímeros o copolímeros, y a un método para producir polímeros de olefinas.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es resolver los problemas mencionados anteriormente que quedan en la técnica anterior y proporcionar un componente de catalizador sólido y un catalizador para la polimerización de olefinas, libre de ésteres aromáticos en el componente catalizador, que tenga excelente actividad catalítica frente al hidrógeno y alta actividad, y capaz de producir polímeros con alta estereorregularidad con un alto rendimiento.

Divulgación de la invención

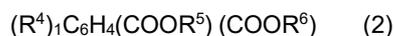
En vista de esta situación, los inventores de la presente invención han llevado a cabo estudios exhaustivos para resolver los problemas de las tecnologías convencionales que quedan por resolver. Como resultado, los inventores han encontrado que un componente de catalizador sólido preparado usando un compuesto de magnesio tal como dialcoxi magnesio y usando un diéster de ácido malónico o un diéster de ácido malónico sustituido como donador interno exhibe un efecto extremadamente alto y puede resolver los problemas anteriores. Este hallazgo ha conducido a completar la presente invención.

Para lograr el objetivo anterior, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un componente de catalizador sólido (A1) para la polimerización de olefinas preparadas al poner en contacto (a1) un compuesto dialcoxi magnesio, (b) un haluro de titanio tetravalente, y (c) un compuesto donador de electrones de la siguiente fórmula (1),



en el que R^1 y R^2 representan individualmente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-10 átomos de carbono sustituidos con uno o dos átomos de halógeno, y R^3 representa individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-20 átomos de carbono, grupo cicloalquilo, grupo fenilo, grupo vinilo, grupo alilo o grupo aralquilo, en (d) un hidrocarburo aromático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 50-150 °C.

En una realización del primer aspecto, el componente de catalizador sólido (A1) se prepara causando además (e) un compuesto donador de electrones de la siguiente fórmula (2),



en el que R^4 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-8 átomos de carbono o un átomo de halógeno, R^5 y R^6 representan individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-12 átomos de carbono, y i indica el número de sustituyentes R^4 y es 0, 1 o 2, en el que los grupos R^4 pueden ser iguales o diferentes cuando i es 2, para entrar en contacto en el hidrocarburo aromático (d) que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 50-150 °C.

En una realización del primer aspecto, el componente de catalizador sólido (A1) se prepara causando además (f) un compuesto donador de electrones de la siguiente fórmula (3),



en el que R^7 y R^8 representan individualmente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-8 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-10 átomos de carbono sustituidos con uno o dos átomos de halógeno, y R^9 y R^{10} representan individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 2-8 átomos de carbono, para entrar en contacto en el hidrocarburo aromático (d) que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 50-150 °C.

En una realización del primer aspecto, el componente de catalizador sólido (A1) se prepara haciendo que (g) un siloxano entre en contacto en el hidrocarburo aromático (d) que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 50-150 °C.

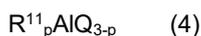
En una realización del primer aspecto, R^1 y/o R^2 en la fórmula (1) es un grupo isobutilo.

En una realización del primer aspecto, R^3 en la fórmula (1) es un grupo etilo.

En una realización del primer aspecto, el compuesto donador de electrones (c) es diisobutilmalonato de dietilo.

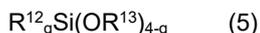
En una realización del primer aspecto, el compuesto donador de electrones (f) de fórmula (3) es maleato de dietilo o maleato de di-n-butilo.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende el componente de catalizador sólido anterior (A1) del primer aspecto, (B) un compuesto de organoaluminio de la siguiente fórmula (4),



en el que R^{11} representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-4 átomos de carbono, Q representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p representa un número real que satisface la fórmula $0 < p \leq 3$, y (C) un compuesto donador de electrones.

- 5 En una realización del segundo aspecto, el compuesto donador de electrones (C) es un compuesto de organosilicio de la siguiente fórmula (5),



- 10 en el que el grupo R^{12} representa individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, R^{13} representa individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, y q es un número entero que satisface una desigualdad de $0 \leq q \leq 3$.

- 15 El catalizador para la polimerización de olefinas de la presente invención exhibe una alta actividad del catalizador frente al hidrógeno y puede producir polímeros de olefina con un alto rendimiento mientras se mantiene una alta estereorregularidad de los polímeros de olefina. Por lo tanto, se espera que el catalizador no solo produzca poliolefinas para uso común a un bajo costo, sino que también sea útil en la fabricación de copolímeros de olefina que tienen funciones altas.

Breve descripción de los dibujos

- 20 La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra un proceso para preparar el catalizador de polimerización de la presente invención.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

- 25 Como el dialcoxi magnesio (a1) (en adelante puede denominarse como "componente (a1)") utilizado para preparar el componente de catalizador sólido (A1) (en adelante puede denominarse como, "componente (A1)") para polimerización de olefinas de la presente invención, es preferible un compuesto representado por la fórmula $Mg(OR^{14})(OR^{15})$, en el que R^{14} y R^{15} representan individualmente un grupo alquilo que tiene 1-10 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, dibutoximagnesio, etoximetoximagnesio, etoxipropoximagnesio y butoxietoximagnesio. Estos compuestos dialcoxi magnesio pueden prepararse haciendo reaccionar magnesio metálico con un alcohol en presencia de un halógeno o un compuesto metálico que contiene halógeno. Los compuestos de dialcoxi magnesio anteriores se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más.

- 30 El compuesto de dialcoxi magnesio usado para preparar el componente de catalizador sólido (A1) en la presente invención puede estar en forma de gránulos o polvo y puede ser amorfo o esférico en la configuración. Por ejemplo, cuando se usa dialcoxi magnesio esférico, el polímero resultante está en forma de un polvo que tiene una forma granular más excelente y una distribución de partículas más estrecha. Esto mejora la capacidad de manejo del polvo de polímero producido durante la operación de polimerización y elimina problemas como la obstrucción causada por partículas finas contenidas en el polvo de polímero.

- 35 El dialcoxi magnesio esférico no necesita necesariamente ser completamente esférico, sino que puede ser ovalado o en forma de patata. Específicamente, las partículas pueden tener una relación (l/w) del diámetro del eje mayor (l) al diámetro del eje menor (w) generalmente de 3 o menos, preferiblemente de 1 a 2, y más preferiblemente de 1 a 1,5.

- 40 Se puede usar dialcoxi magnesio con un tamaño de partícula promedio de 1 a 200 μm . Un tamaño de partícula promedio más preferible es de 5 a 150 μm . En el caso de dialcoxi magnesio esférico, el tamaño de partícula promedio es generalmente de 1 a 100 μm , preferiblemente de 5 a 50 μm , y más preferiblemente de 10 a 40 μm . Se usa preferiblemente un polvo que tiene una distribución estrecha de tamaño de partícula con un pequeño contenido de polvo fino y grueso. Específicamente, el contenido de partículas con un diámetro de 5 μm o menos debe ser del 20% o menos, y preferiblemente del 10% o menos. Por otro lado, el contenido de partículas con un diámetro de 100 μm o más debe ser del 10% o menos, y preferiblemente del 5% o menos. Además, la distribución del tamaño de partícula representada por In (D90/D10), en la que D90 es un tamaño de partícula del 90% del tamaño de partícula integrado y D10 es un tamaño de partícula del 10% del tamaño de partícula integrado, es 3 o menos, y preferiblemente 2 o menos.

- 50 Los métodos para producir dicho dialcoxi magnesio esférico se describen, por ejemplo, en los documentos JP-A No. 41832/1983, JP-A No. 51633/1987, JP-A No. 74341/1991, JP-A No. 368391/1992, y JP-A No. 73388/1996.

El compuesto de haluro de titanio tetravalente (b) usado para preparar el componente (A1) en la presente invención es uno o más compuestos seleccionados de haluros de titanio y haluros de alcoxi titanio de fórmula $Ti(OR^{16})_nX_{4-n}$, en los que R^{16} indica un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo, y n es un número entero de 0-4.

Los ejemplos específicos incluyen, como haluros de titanio, tetrahaluros de titanio, tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio y, como haluros de alcoxítitanio, tricloruro de metoxítitanio, tricloruro de etoxítitanio, tricloruro de propoxítitanio, tricloruro de n-butoxítitanio, dicloruro de dimetoxítitanio, dicloruro de dietoxítitanio, dicloruro de dipropoxítitanio, dicloruro de di-n-butoxítitanio, cloruro de trimetoxítitanio, cloruro de trietoxítitanio, cloruro de tripropoxítitanio y cloruro de tri-n-butoxi titanio. De estos, son preferibles los tetrahaluros de titanio, siendo particularmente preferible el tetracloruro de titanio. Estos compuestos de titanio se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más.

El compuesto donador de electrones (c) utilizado para preparar el componente de catalizador sólido (A1) en la presente invención es un diéster de ácido malónico, diéster de ácido malónico sustituido con halógeno, diéster de ácido malónico sustituido con alquilo o diéster de ácido malónico sustituido con haloalquilo representados por la fórmula (1) descrita anteriormente.

Cuando R¹ o R² en la fórmula (1) es un átomo de halógeno, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo se pueden proporcionar como el átomo de halógeno. De estos, un átomo de cloro y un átomo de bromo son preferibles. En la fórmula anterior, R¹ y R² son preferiblemente un grupo alquilo ramificado que tiene 3-10 átomos de carbono que incluye uno o más átomos de carbono secundarios, terciarios o cuaternarios, en particular preferiblemente un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo isopentilo, o un grupo neopentilo. Como R³, que es un residuo de éster carbonilo de la fórmula (1) anterior, son preferibles grupos alquilo, particularmente grupos alquilo lineales o ramificados que tienen 1-8 átomos de carbono, tales como un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo pentilo, un grupo isopentilo y un grupo neopentilo.

Como ejemplos específicos del diéster de ácido malónico, se pueden proporcionar malonato de dietilo, malonato de dipropilo, malonato de dibutilo, malonato de diisobutilo, malonato de dipentilo y malonato de dineopentilo.

Como ejemplos específicos del diéster de ácido malónico sustituido con halógeno, se pueden proporcionar el cloromalonato de dietilo, el dicloromalonato de dietilo, el bromomalonato de dietilo, el dibromomalonato de dietilo, el cloromalonato de dipropilo, el dicloromalonato de dipropilo, el bromomalonato de propilo, el dibromomalonato de dipropilo, el cloromalonato de dibutilo, el dicloromalonato de dibutilo, el bromomalonato de dibutilo, el dibromomalonato de dibutilo, el cloromalonato de diisobutilo, el dicloromalonato de diisobutilo, el bromomalonato de diisobutilo, el dibromomalonato de diisobutilo, el cloromalonato de dipentilo, el dicloromalonato de dipentilo, el bromomalonato de dipentilo, el dibromomalonato de dipentilo, el cloromalonato de dineopentilo, el dicloromalonato de dineopentilo, el bromomalonato de dineopentilo, el cloromalonato de diisooctilo, el dicloromalonato de diisooctilo, el bromomalonato de diisooctilo, y el dibromomalonato de diisooctilo.

Como ejemplos específicos del diéster de ácido malónico sustituido con alquilo y con halógeno, se pueden proporcionar el etilcloromalonato de dibutilo, el etilbromomalonato de dibutilo, el isopropilcloromalonato de dibutilo, el isopropilbromomalonato de dibutilo, el isopropilcloromalonato de diisobutilo, el isopropilbromomalonato de diisobutilo, el isopropilcloromalonato de dineopentilo, el isopropilbromomalonato de dineopentilo, el butilcloromalonato de dietilo, el butilbromomalonato de dietilo, el isobutilcloromalonato de dietilo y el isobutilbromomalonato de dietilo.

Como ejemplos específicos del diéster de ácido malónico sustituido con alquilo, se pueden proporcionar el diisopropilmalonato de dietilo, el diisopropilmalonato de dipropilo, el diisopropilmalonato de diisopropilo, el diisopropilmalonato de dibutilo, el diisopropilmalonato de diisobutilo, el diisopropilmalonato de dineopentilo, el diisobutilmalonato de dietilo, el diisobutilmalonato de dipropilo, el diisobutilmalonato de diisopropilo, el diisobutilmalonato de dibutilo, el diisobutilmalonato de diisobutilo, el diisobutilmalonato de dineopentilo, el diisopentilmalonato de dietílico, el diisopentilmalonato de dipropilo, el diisopentilmalonato de diisopropilo, el diisopentilmalonato de dibutilo, el diisopentilmalonato de diisobutilo, el diisopentilmalonato de dineopentilo, el isopropilisobutilmalonato de dietilo, el isopropilisobutilmalonato de dipropilo, el isopropilisobutilmalonato de diisopropilo, el isopropilisobutilmalonato de dibutilo, el isopropilisobutilmalonato de diisobutilo, el isopropilisobutilmalonato de dineopentilo, el isopropilisopentilmalonato de dietilo, el isopropilisopentilmalonato de dimetilo, el isopropilisopentilmalonato de dietilo, el isopropilisopentilmalonato de dipropilo, el isopropilisopentilmalonato de diisopropilo, el isopropilisopentilmalonato de diisobutilo y el isopropilisopentilmalonato de dineopentilo.

Como ejemplos específicos del diéster de ácido malónico sustituido con haloalquilo, se pueden proporcionar el bis(clorometil)malonato de dietilo, el bis(bromometil)malonato de dietilo, el bis(cloroetil)malonato de dietilo, el bis(bromoetil)malonato de dietilo, el bis(3-cloro-n-propil)malonato de dietilo y el bis(3-bromo-n-propil)malonato de dietilo. Entre estos compuestos donadores de electrones, son preferibles el isopropilbromomalonato de dietilo, el butilbromomalonato de dietilo, isobutilbromomalonato de dietilo, el diisopropilmalonato de dietilo, el dibutilmalonato de dietilo, el diisobutilmalonato de dietilo, el diisopentilmalonato de dietilo, el isopropilisobutilmalonato de dietilo, el isopropilisopentilmalonato de dimetilo, el (3-cloro-n-propil)malonato de dietilo y el bis(3-bromo-n-propil)malonato de dietilo. Los compuestos anteriores se pueden usar ya sea individualmente o en combinación de dos o más como el componente (c).

En el componente de catalizador sólido (A1) de la presente invención, si los diésteres de ácido malónico mencionados anteriormente o los diésteres de ácido malónico sustituidos se usan como el compuesto donador de electrones para preparar el componente de catalizador sólido, se puede garantizar alta actividad y excelente actividad del catalizador

frente al hidrógeno y se puede producir un polímero con alta estereorregularidad con un alto rendimiento sin usar un compuesto de éster aromático. Además, los problemas ambientales relacionados con la seguridad y la salud pueden ser superados.

5 Además, si un compuesto donador de electrones (e) de la fórmula general (2) descrita anteriormente se usa en combinación con el compuesto donador de electrones (c) en el componente de catalizador sólido (A1), la actividad del catalizador frente al hidrógeno puede mejorarse incluso más y puede producirse un polímero altamente estereorregular que contiene solo una pequeña cantidad de polvos finos y que tiene una distribución uniforme del tamaño de partícula con un alto rendimiento.

10 El compuesto donador de electrones (e) representado por la fórmula (2) descrita anteriormente es un diéster de ácido ftálico, diéster de ácido ftálico sustituido con halógeno, diéster de ácido ftálico sustituido con alquilo o diéster de ácido ftálico sustituido con haloalquilo.

15 Los ejemplos específicos del diéster de ácido ftálico incluyen los siguientes compuestos: ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de di-n-propilo, ftalato de diisopropilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de etilmetilo, ftalato de metil(isopropilo), ftalato de etil(n-propilo), ftalato de etil(n-butilo), ftalato de etil(isobutilo), ftalato de di-n-pentilo, ftalato de diisopentilo, ftalato de dineopentilo, ftalato de dihexilo, ftalato de di-n-heptilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de bis(2,2-dimetilhexilo), ftalato de bis(2-etilhexilo), ftalato de di-n-nonilo, ftalato de diisodecilo, ftalato de bis(2,2-dimetilheptilo) ftalato de n-butil(isohexilo), ftalato de n-butil(2-etilhexilo), ftalato de n-pentilhexilo, ftalato de n-pentil(isohexilo), ftalato de isopentil(heptilo), ftalato de n-pentil(2-etilhexilo), ftalato de n-pentil(isononilo), ftalato de isopentil(n-decilo), ftalato de n-pentilundecilo, ftalato de isopentil(isohexilo), ftalato de n-hexil(2,2-dimetilhexilo), ftalato de n-hexil(2-etilhexilo), ftalato de n-hexil(isononilo), ftalato de n-hexil(n-decilo), ftalato de n-heptil(2-etilhexilo), ftalato de n-heptil(isononilo), ftalato de n-heptil(neodecilo) y ftalato de 2-etilhexil(isononilo). Se puede usar uno o más de estos compuestos.

25 En la fórmula (2) para el diéster de ácido ftálico, se pueden proporcionar como ejemplos específicos del grupo alquilo que tiene 1-8 átomos de carbono representados por R^4 , 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. Como átomo de halógeno representado por R^4 , se puede proporcionar un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo. De estos, son preferibles un grupo metilo, un átomo de bromo y un átomo de flúor para R^4 , siendo particularmente preferibles un grupo metilo y un átomo de bromo.

30 Los grupos representados por R^5 o R^6 en la fórmula (2) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo neopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo 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. De estos, son preferibles un grupo etilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo neopentilo, un grupo isohexilo y un grupo isooctilo, siendo particularmente preferibles un grupo etilo, un grupo n-butilo y un grupo neopentilo. 1, que indica que el número del sustituyente R^4 , es 1 o 2, siempre que cuando 1 sea 2, los dos grupos R^4 puedan ser iguales o diferentes. Cuando $1 = 1$, R^4 reemplaza al átomo de hidrógeno en la posición 3, 4 o 5 del derivado de diéster de ácido ftálico de fórmula (2), y cuando $1 = 2$, R^4 reemplaza los átomos de hidrógeno en las posiciones 4 y 5.

40 Como ejemplos del diéster de ácido ftálico sustituido de fórmula (2), se pueden proporcionar 4-metilftalato de dietilo, 4-metilftalato de di-n-butilo, 4-metilftalato de diisobutilo, 4-bromoftalato de dineopentilo, 4-bromoftalato de dietilo, 4-bromoftalato de di-n-butilo, 4-bromoftalato de diisobutilo, 4,5-dimetilftalato de dineopentilo, 4-metilftalato de dineopentilo, 4-etilftalato de dineopentilo, 4-metilftalato de t-butilneopentilo, 4-etilftalato de t-butilneopentilo, 4,5-dimetilftalato de dineopentilo, 4,5-dietilftalato de dineopentilo, 4,5-dimetilftalato de t-butilneopentilo, 4,5-dietilftalato de t-butilneopentilo, 3-fluoroftalato de dineopentilo, 3-cloroftalato de dineopentilo, 4-cloroftalato de dineopentilo, y 4-bromoftalato de dineopentilo.

Los compuestos de éster anteriores se usan preferiblemente en combinación de dos o más. En este caso, los ésteres se combinan preferiblemente de modo que el número total de átomos de carbono en el grupo alquilo que posee un éster pueda diferir en cuatro o más del que posee otro éster.

50 En el componente de catalizador sólido (A1) de la presente invención, si el diéster de ácido ftálico o el diéster de ácido ftálico sustituido se usa junto con el diéster de ácido malónico o el diéster de ácido malónico sustituido mencionados anteriormente como compuestos donadores de electrones, se puede asegurar una mayor actividad catalítica frente al hidrógeno y se puede producir un polímero con mayor estereorregularidad que contiene solo una pequeña cantidad de polvos finos y que tiene una distribución de partículas uniforme con un alto rendimiento en comparación con el caso en el que cualquiera de los compuestos donadores de electrones se use solo.

55 Además, si un compuesto donador de electrones (f) de la fórmula anterior (3) se usa en combinación con el compuesto donador de electrones (c) en el componente de catalizador sólido (A1) de la presente invención, la actividad catalítica frente al hidrógeno se puede mejorar aún más manteniendo la alta estereorregularidad y el alto rendimiento del

polímero.

El compuesto donador de electrones (f) representado por la fórmula (3) descrita anteriormente es preferiblemente un diéster de ácido maleico, un diéster de ácido maleico sustituido con halógeno, un diéster de ácido maleico sustituido con alquilo o un diéster de ácido maleico sustituido con haloalquilo.

- 5 En el diéster de ácido maleico y el diéster de ácido maleico sustituido representados por la fórmula (3), los grupos representados por R^9 o R^{10} en la fórmula (3) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo neopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo 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. De estos, son preferibles un grupo etilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo neopentilo, un grupo isohexilo y un grupo isooctilo, siendo particularmente preferibles un grupo etilo, y un grupo n-butilo, un grupo neopentilo.

- 15 En el diéster de ácido maleico sustituido representado por la fórmula (3), se presentan como ejemplos específicos del grupo alquilo que tiene 1-8 átomos de carbono representados por R^7 o R^8 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. Como átomos de halógeno para R^7 o R^8 , se pueden proporcionar un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo. De estos, son preferibles un grupo metilo, un grupo etilo, un átomo de bromo y un átomo de flúor para R^7 y R^8 , siendo particularmente preferibles un grupo metilo y un grupo etilo.

- 20 Los ejemplos específicos del diéster de ácido maleico, que es el compuesto de la fórmula (3) siendo ambos R^7 y R^8 átomos de hidrógeno, incluyen maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de di-n-propilo, maleato de diisopropilo, maleato de di-n-butilo, maleato de diisobutilo, maleato de etilmetilo, maleato de metil(isopropilo), maleato de etil(n-propilo), maleato de etil(n-butilo), maleato de etil(isobutilo), maleato de di-n-pentilo, maleato de diisopentilo, maleato de dineopentilo, maleato de dihexilo, maleato de di-n-heptilo, maleato de di-n-octilo, maleato de bis(2,2-dimetilhexilo), maleato de bis(2-etilhexil), maleato de di-n-nonilo, maleato de diisodecilo, maleato de bis(2,2-dimetilheptilo), maleato de n-butil(isohexilo), maleato de n-butil(2-etilhexilo), maleato de n-pentilhexilo, maleato de n-pentil(isohexilo), maleato de isopentil(heptil) maleato de pentil(2-etilhexilo), maleato de n-pentil(isononilo), maleato de isopentil(n-decilo), maleato de n-pentilundecilo, maleato de isopentil(isohexilo), maleato de n-hexil(2,2-dimetilhexilo), maleato de n-hexil(2-etilhexilo) maleato de n-hexil(isononilo) maleato de n-hexil(n-decilo) maleato de n-heptil(2-etilhexilo) maleato de n-heptil(isononilo) maleato de n-heptil(neodecilo) y maleato de 2-etilhexil(isononilo). De estos, se prefieren maleato de dietilo y maleato de di-n-butilo. Se pueden usar uno o más de estos compuestos.

- 35 Como ejemplos del diéster de ácido maleico sustituido con halógeno representado por la fórmula (3), específicamente el compuesto de fórmula (3) en el que tanto R^7 como R^8 son átomos de halógeno o R^7 o R^8 es un átomo de halógeno y el otro es un átomo de hidrógeno, se pueden proporcionar 1-cloromaleato de dietilo, 1-cloromaleato de di-n-butilo, 1-bromodichloromaleato de dietilo, 1-bromomaleato de di-n-butilo, 1,2-dichloromaleato de dietilo, 1,2-dichloromaleato de di-n-butilo, 1,2-dibromocloromaleato de dietilo, y 1,2-dibromomaleato de di-n-butilo.

- 40 Como ejemplos del diéster de ácido maleico sustituido con alquilo representado por la fórmula (3), específicamente el compuesto de la fórmula (3) en el que tanto los grupos R^7 como R^8 son grupos alquilo, se pueden proporcionar 1,2-dimetilmaleato de dietilo, 1,2-dimetilmaleato de di-n-butilo, 1,2-dietilmaleato de dietilo, y 1,2-dietilmaleato de di-n-butilo.

- Como ejemplos del diéster de ácido maleico sustituido con haloalquilo representado por la fórmula (3), específicamente el compuesto de la fórmula (3) con R^7 y R^8 siendo grupos haloalquilo, se pueden proporcionar 1,2-bis(clorometil) maleato de dietilo, 1,2-bis(clorometil)metilmaleato de di-n-butilo, 1,2-bis(clorometil)etilmaleato de dietilo, 1,2-bis(clorometil)etilmaleato de di-n-butilo.

- 45 Estos compuestos donadores de electrones (f) representados por la fórmula (3) se pueden usar ya sea individualmente o en combinación de dos o más.

- 50 En el componente de catalizador sólido (A1) de la presente invención, si el compuesto donador de electrones (f) se usa en combinación con el compuesto donador de electrones (c) como el compuesto donador de electrones para preparar el componente de catalizador sólido, se puede garantizar mayor actividad catalítica frente al hidrógeno mientras se mantiene una alta estereorregularidad y un alto rendimiento del polímero en comparación con el caso en el que cada uno de estos compuestos donadores de electrones se utilizan de forma independiente. Además, los problemas ambientales relacionados con la seguridad y la salud pueden superarse debido a la capacidad de estos donadores de electrones de mejorar la actividad del catalizador frente al hidrógeno sin utilizar un compuesto de éster aromático.

- 55 Además de los componentes anteriores, se usa preferiblemente un siloxano (g) para preparar el componente de catalizador sólido (A1) para mejorar la estereorregularidad del polímero mientras se mantiene una alta actividad catalítica frente al hidrógeno.

El siloxano (g) es un compuesto que tiene un enlace siloxano (enlace -Si-O) en la cadena principal. Los ejemplos incluyen disiloxanos tales como un alquil disiloxano, un alquil disiloxano sustituido con halógeno, 1,3 dihaloalquil disiloxano y 1,3 dihalofenil disiloxano y polisiloxanos. Los polisiloxanos son polímeros generalmente denominados aceite de silicona. Los polisiloxanos utilizados en la presente invención son polisiloxanos de cadena estructurada, parcialmente hidrogenados, cíclicos o desnaturalizados que son líquidos o viscosos a temperaturas normales con una viscosidad a 25 °C en el intervalo de 0,02-100 cm²/s (2 -10.000 cSt), y preferiblemente en el intervalo de 0,03-5 cm²/s (3-500 cSt).

Como ejemplos específicos de los disiloxanos, se pueden proporcionar hexametildisiloxano, hexaetildisiloxano, hexapropildisiloxano, hexafenildisiloxano, 1,3-diviniltetrametildisiloxano, 1,3-diclorotetrametildisiloxano, 1,3-dibromotetrametildisiloxano, clorometilpentametildisiloxano, y 1,3-bis(clorometil)tetrametildisiloxano. Como ejemplos específicos de los trisiloxanos, tetrasiloxanos o pentasiloxanos, se pueden proporcionar 1,5-diclorohexametiltrisiloxano, 1,7-diclorooctametiltetrasiloxano, 1,5-dibromohexametiltrisiloxano, 1,7-dibromooctametiltetrasiloxano, 3-clorometilheptametiltetrasiloxano, 3,5-bis(clorometil)octametiltetrasiloxano, 3,5,7-tris(clorometil)nonametiltetrasiloxano, 3-bromometilheptametiltetrasiloxano, 3,5-bis(bromometil) octametiltetrasiloxano, y 3,5,7-tris(bromometil) nonametiltetrasiloxano. De estos, es particularmente preferible 1,7-diclorooctametiltetrasiloxano.

Como ejemplos de los polisiloxanos de cadena estructurada se pueden proporcionar, dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano, dicloropolisiloxano y dibromopolisiloxano; como ejemplos de los polisiloxanos parcialmente hidrogenados, se pueden proporcionar metil hidrógeno polisiloxanos con un grado de hidrogenación de 10 a 80%; como ejemplos de los polisiloxanos cíclicos, se pueden proporcionar hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, 2,4,6-trimetilciclotrisiloxano, 2,4,6,8-tetrametilciclotetrasiloxano; como ejemplos de polisiloxano modificado, se pueden proporcionar dimetilsiloxano sustituido con un grupo ácido graso superior, dimetilsiloxano sustituido con un grupo epoxi y dimetilsiloxano sustituido con un grupo polioxialquileo. De éstos, son preferibles el decametilciclopentasiloxano y el dimetilpolisiloxano, siendo particularmente preferible el decametilciclopentasiloxano. Estos compuestos donadores de electrones (g) se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más.

En la presente invención, el componente de catalizador sólido (A1) se prepara por contacto en suspensión de las materias primas en un compuesto hidrocarbonado aromático (d) con un punto de ebullición de 50-150 °C. Como el hidrocarburo aromático con un punto de ebullición de 50-150 °C, se utilizan preferiblemente tolueno, xileno y etilbenceno. Estos hidrocarburos aromáticos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más. El uso de un compuesto hidrocarbonado saturado distinto de los hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición de 50-150 °C reduce la solubilidad de las impurezas durante la reacción o el lavado, dando lugar a una disminución de la actividad catalítica del componente de catalizador sólido resultante y la estereoregularidad del polímero resultante.

En la preparación del componente de catalizador sólido (A1), se hace que estos componentes entren en contacto entre sí en un recipiente equipado con un agitador en una atmósfera de gas inerte de la que se ha eliminado el agua mientras se agita. Cuando los componentes se contactan entre sí agitando para preparar la mezcla o se dispersan o suspenden para un tratamiento desnaturalizante, los componentes pueden agitarse a una temperatura comparativamente baja alrededor de la temperatura ambiente. Cuando se debe obtener un producto de reacción haciendo reaccionar los componentes después del contacto, la mezcla se agita preferiblemente en el intervalo de temperatura de 40-130 °C. La reacción no avanza suficientemente a una temperatura de reacción por debajo de 40 °C, lo que resulta en un componente sólido con propiedades inadecuadas. Por otro lado, el control de la reacción se vuelve difícil a una temperatura superior a 130 °C debido a la vaporización del disolvente. El tiempo de reacción es de un minuto o más, preferiblemente de diez minutos o más, y aún más preferiblemente de 30 minutos o más.

Los siguientes ejemplos se dan según el orden de contacto entre los componentes en la preparación del componente de catalizador sólido (A1) de la presente invención.

(1) (a1) → (d) → (b) → (c) → «lavado intermedio → (d) → (b)» → lavado final → componente de catalizador sólido (A1)

(2) (a1) → (d) → (c) → (b) → «lavado intermedio → (d) → (b)» → lavado final → componente de catalizador sólido (A1)

(3) (a1) → (d) → (b) → (c) → «lavado intermedio → (d) → (b) → (c)» → - lavado final → componente de catalizador sólido (A1)

(4) (a1) → (d) → (b) → (c) → «lavado intermedio → (d) → (c) → (b)» → - lavado final → componente de catalizador sólido (A1)

(5) (a1) → (d) → (c) → (b) → «lavado intermedio → (d) → (b) → (c)» → - lavado final → componente de catalizador sólido (A1)

(6) (a1) → (d) → (c) → (b) → «lavado intermedio → (d) → (c) → (b)» → lavado final → componente de catalizador sólido (A1)

En los métodos anteriores para poner en contacto los componentes entre sí para el componente de catalizador sólido (A1), la actividad catalítica se puede mejorar aún más si las etapas en los paréntesis dobles en los procesos de contacto anteriores se repiten varias veces, si es necesario. Los componentes (b) y (d) utilizados en las etapas entre paréntesis dobles pueden ser componentes agregados recientemente o residuos de las etapas anteriores. Además de las etapas de lavado indicadas en los procesos anteriores, los productos intermedios en cualquiera de las etapas de contacto anteriores se pueden lavar con un compuesto hidrocarbonado que sea líquido a temperaturas normales.

De acuerdo con la descripción anterior, un proceso particularmente preferible para preparar el componente de catalizador sólido (A1) comprende suspender el compuesto dialcoxi magnesio (a1) en el hidrocarburo aromático (d) que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 50-150 °C, causando que el haluro de titanio tetravalente (b) entre en contacto con la suspensión y reaccione la mezcla. En el proceso anterior, uno o más compuestos donadores de electrones (c) y/o un compuesto donador de electrones (e), un compuesto donador de electrones (f) o un siloxano (g) entran en contacto con la suspensión a una temperatura de -20 °C a 130 °C, antes o después de que el haluro de titanio tetravalente (b) se ponga en contacto con la suspensión, para obtener un producto de reacción sólido (1). En este caso, es deseable llevar a cabo una reacción de envejecimiento a baja temperatura antes o después de que los compuestos donadores de electrones hagan que entren en contacto con la suspensión. Después de lavar el producto de reacción sólido (1) con un compuesto hidrocarbonado que es líquido a temperaturas normales (lavado intermedio), el haluro de titanio tetravalente (b) vuelve a hacer contacto con el producto de reacción sólido (1) en presencia de un compuesto hidrocarbonado aromático a una temperatura de -20 °C a 100 °C, para obtener un producto de reacción sólido (2). Según se requiera, el lavado intermedio y la reacción pueden repetirse varias veces. A continuación, el producto de reacción sólido (2) se lava con un compuesto hidrocarbonado que es líquido a temperaturas normales (lavado final) para obtener el componente de catalizador sólido.

Las condiciones preferibles de las reacciones anteriores y las operaciones de lavado son las siguientes.

- Reacción de envejecimiento a baja temperatura: de -20 °C a 70 °C, preferiblemente de -10 °C a 60 °C, y más preferiblemente de 0 °C a 30 °C, durante 1 minuto a 6 horas, preferiblemente de 5 minutos a 4 horas, y de manera particularmente preferible 10 minutos a 3 horas.

- Reacción: 0 °C a 130 °C, preferiblemente 40 °C a 120 °C, y particularmente preferiblemente 50 °C a 115 °C, durante 0,5 a 6 horas, preferiblemente 0,5 a 5 horas, y particularmente preferiblemente 1 a 4 horas.

- Lavado: de 0 °C a 110 °C, preferiblemente de 30 °C a 100 °C, y particularmente preferiblemente de 30 °C a 90 °C, de 1 a 20 veces, preferiblemente de 1 a 15 veces, y particularmente preferiblemente de 1 a 10 veces. Los hidrocarburos usados para el lavado son preferiblemente hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos saturados que son líquidos a temperaturas normales. Los ejemplos específicos incluyen hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno y etilbenceno, e hidrocarburos saturados tales como hexano, heptano y ciclohexano.

Los hidrocarburos aromáticos se usan preferiblemente para el lavado intermedio, mientras que los hidrocarburos saturados se usan preferiblemente para el lavado final.

La proporción de los compuestos usados para preparar el componente de catalizador sólido (A1) no se puede definir genéricamente, porque dicha proporción varía según el proceso empleado. Por ejemplo, el haluro de titanio tetravalente (b) se usa en una cantidad de 0,5 a 100 moles, preferiblemente de 0,5 a 50 moles, aún más preferiblemente de 1 a 10 moles; el compuesto donador de electrones (c) se usa en una cantidad de 0,01 a 10 moles, preferiblemente de 0,01 a 1 moles, y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,6 moles; el hidrocarburo aromático (d) se usa en una cantidad de 0,001 a 500 moles, preferiblemente de 0,001 a 100 moles, y aún más preferiblemente de 0,005 a 10 moles; el compuesto donador de electrones (e) se usa en una cantidad de 0,01 a 10 moles, preferiblemente de 0,01 a 1 moles, y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,6 moles; el compuesto donador de electrones (f) se usa en una cantidad de 0,01 a 10 moles, preferiblemente de 0,01 a 1 moles, y aún más preferiblemente de 0,02 a 0,6 moles; el compuesto de siloxano (g) se usa en una cantidad de 0,01 a 100 g, preferiblemente de 0,05 a 80 g, y aún más preferiblemente de 1 a 50 g para un mol del dialcoxi magnesio (a1).

No hay limitaciones específicas para la cantidad de titanio, magnesio, átomos de halógeno y compuestos donadores de electrones en el componente de catalizador sólido (A1) de la presente invención. El contenido de titanio es de 1,8 a 8,0% en peso, preferiblemente de 2,0 a 8,0% en peso, y aún más preferiblemente de 3,0 a 8,0% en peso; el contenido de magnesio es de 10 a 70% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso, más preferiblemente de 15 a 40% en peso, y particularmente preferiblemente de 15 a 25% en peso; el contenido de átomos de halógeno es de 20 a 90% en peso, preferiblemente de 30 a 85% en peso, más preferiblemente de 40 a 80% en peso, y en particular preferiblemente de 45 a 75% en peso; y la cantidad total de los compuestos donadores de electrones es de 0,5 a 30% en peso, preferiblemente de 1 a 25% en peso, y de manera particularmente preferible de 2 a 20% en peso. Para garantizar un rendimiento integral bien equilibrado del componente de catalizador sólido (A1) que comprende los compuestos donadores de electrones y otros componentes de la presente invención, es preferible que los contenidos de titanio, magnesio, átomos de halógeno y compuestos donadores de electrones sean respectivamente de 3-8% en peso, 15-25% en peso, 45-75% en peso, y 2-20% en peso.

Los compuestos representados por la fórmula $R^{11}_pAlQ_{3-p}$ se pueden usar como el compuesto de organoaluminio (B)

para preparar el catalizador para la polimerización de olefinas de la presente invención. En la fórmula, R¹¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-4 átomos de carbono, Q representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p representa un número real que satisface la fórmula $0 < p \leq 3$.

5 Como ejemplos específicos de tales compuestos de organoaluminio (B), se pueden proporcionar trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, triisobutilaluminio, bromuro de dietilaluminio e hidruro de dietilaluminio. Estos compuestos pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más. Preferiblemente se usan trietilaluminio y triisobutilaluminio.

10 Los mismos compuestos donadores de electrones usados para preparar los componentes catalíticos sólidos se pueden usar como el compuesto donador de electrones extendido (C) (en adelante denominado "componente (C)") para preparar el catalizador para polimerizar olefinas de la presente invención. Compuestos particularmente preferibles para este propósito son éteres tales como 9,9-bis(metoximetil)fluor y 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano; ésteres tales como benzoato de metilo y benzoato de etilo; y compuestos de organosilicio.

Como los compuestos de organosilicio, se pueden usar compuestos de la fórmula anterior (5). Como ejemplos de tales compuestos de organosilicio, se puede presentar fenilalcoxilano, alquilalcoxilano, fenilalquilalcoxilano, cicloalquilalcoxilano, y cicloalquilalquilalcoxilano.

15 Los siguientes compuestos se pueden presentar como ejemplos específicos de tales compuestos de organosilicio: trimetildimetoxisilano, trimetiletetoxisilano, tri-n-propildimetoxisilano, tri-n-propiletetoxisilano, tri-n-butildimetoxisilano, triisobutilmetoxisilano, tri-t-butildimetoxisilano, tri-n-butiletetoxisilano, triciclohexildimetoxisilano, triciclohexiletetoxisilano, ciclohexildimetil-metoxisilano, ciclohexildietildimetoxisilano, ciclohexildietiletetoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietetoxisilano, di-n-propildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, di-n-propildietetoxisilano, diisopropildietetoxisilano, di-n-butildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, di-t-butildimetoxisilano, di-n-butildietetoxisilano, di-t-butildietetoxisilano, n-butildimetildimetoxisilano, bis(2-etilhexil) dimetoxisilano, bis(2-etilhexil)dietetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, diciclopentildietetoxisilano, diciclohexildimetoxi-silano, diciclohexildietetoxisilano, bis(3-metilciclohexil)dimetoxisilano, bis(4-metilciclohexil)dimetoxisilano, bis(3,5-dimetil-ciclohexil)dimetoxisilano, ciclohexilciclopentil dimetoxisilano, ciclohexilciclopentildietetoxisilano, ciclohexilciclopentil-dipropoxisilano, 3-metilciclohexilciclopentildimetoxisilano, 4-
25 metilciclohexilciclopentildimetoxisilano, 3,5-dimetilciclohexil-ciclopentildimetoxisilano, 3-metilciclohexilciclohexildimetoxisilano, 4-metilciclohexilciclohexildimetoxisilano, 3,5-dimetilciclohexilciclohexildimetoxisilano, ciclopentilmetildimetoxisilano, ciclopentilmetildietetoxisilano, ciclopentiletildietetoxisilano, ciclopentil(isopropil)dimetoxisilano, ciclopentil(isobutil)dimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilmetil-dietetoxisilano, ciclohexiletildimetoxisilano, ciclohexiletildietetoxisilano, ciclohexil(n-propil)dimetoxisilano, ciclohexil(iso-propil) dimetoxisilano, ciclohexil(n-propil)dietetoxisilano, ciclohexil(isobutil)dimetoxisilano, ciclohexil(n-butil)dietetoxisilano, ciclohexil(n-pentil)dimetoxisilano, ciclohexil(n-pentil)dietetoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildietetoxisilano, fenilmetildimetoxi-silano, fenilmetildietetoxisilano, feniletildimetoxisilano, feniletildietetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietetoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, n-propiltrietetoxisilano, isopropil trietoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano, n-butiltrietetoxisilano, 2-etilhexiltrimetoxi-silano, 2-etilhexiltrietetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, ciclopentiltrietetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexil-trietetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, y tetrabutoxisilano. Además del compuesto de organosilicio representado por la fórmula (5) anterior, se pueden usar compuestos de aminosilano tales como bis(perhidroquinolino)dimetoxisilano y bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano.
40 De estos, los compuestos preferibles con di-n-propil dimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, di-n-butil dimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, di-t-butildimetoxisilano, di-n-butildietetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano, diciclohexildimetoxisilano, diciclohexiletildietetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilmetil-dietetoxisilano, ciclohexiletildimetoxisilano, ciclohexiletildietetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, diciclopentildietetoxisilano, ciclopentilmetildimetoxisilano, ciclopentilmetildietetoxisilano, ciclopentiletildietetoxisilano, ciclohexilciclopentildimetoxisilano, ciclohexilciclopentildietetoxisilano, 3-metilciclohexilciclopentildimetoxisilano, 4-metilciclohexilciclopentildimetoxisilano, y 3,5-dimetilciclohexilciclopentil dimetoxisilano. En la presente invención se puede usar un tipo de estos compuestos de organosilicio (C) o una combinación de dos o más tipos de estos compuestos.

50 El catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención comprende el componente (A) descrito anteriormente del primer aspecto, el componente (B) y el componente (C) para el componente de catalizador sólido para polimerizar olefinas. La polimerización o copolimerización de olefinas se lleva a cabo en presencia de este catalizador. Las olefinas, como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinilciclohexano pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más. De estos, se pueden usar adecuadamente etileno, propileno y 1-buteno. Una olefina particularmente preferible es propileno. El propileno se puede copolimerizar con otras olefinas. Como las olefinas a copolimerizar, se pueden usar etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno y vinil ciclohexano individualmente o en combinación de dos o más. De estos, se pueden usar adecuadamente etileno y 1-buteno.
55

La proporción de los componentes usados no está específicamente limitada en la medida en que dicha relación no influye en el efecto de la presente invención. Usualmente, el compuesto de organoaluminio (B) se usa en una cantidad de 1-2.000 moles, y preferiblemente de 50-1.000 moles, por mol de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido (A). El compuesto de organoaluminio (C) se usa en una cantidad de 0,002 a 10 moles, preferiblemente de 0,01 a 2 moles, y de manera particularmente preferible de 0,01 a 0,5 mol por mol del componente (B).
60

Aunque el orden de contacto de estas composiciones no está limitado, es deseable agregar primero el compuesto de organoaluminio (B) al sistema de polimerización, luego hacer que el compuesto de organosilicio (C) entre en contacto con el compuesto de organoaluminio (B), y provocando que el componente de catalizador sólido (A) entre en contacto con la mezcla resultante.

5 En la presente invención, la polimerización se puede llevar a cabo en presencia o en ausencia de un disolvente orgánico. Los monómeros de olefinas, tales como el propileno, se pueden usar en estado gaseoso o en estado líquido. La reacción de polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 200 °C o menos, y preferiblemente a 100 °C o menos, bajo una presión de 10 MPa o menos, y preferiblemente 5 MPa o menos. Se puede usar un sistema de polimerización continua o un sistema de polimerización por lotes para la reacción de polimerización. Además, la polimerización se puede completar en una etapa o en dos o más etapas.

10 En la polimerización de olefinas utilizando el componente (A), el componente (B) y el componente (C) del catalizador de polimerización de olefinas, es deseable polimerizar previamente las olefinas antes de la reacción de polimerización principal para mejorar la actividad catalítica, la estereorregularidad y las propiedades de las partículas de polímero resultantes. Además de las olefinas utilizadas en la polimerización principal, se pueden usar monómeros como el estireno en la polimerización preliminar.

15 Aunque el orden de contacto de los componentes y monómeros para llevar a cabo la polimerización preliminar no está limitado, es deseable agregar primero el compuesto de organoaluminio (B) al sistema de polimerización preliminar en una atmósfera de gas inerte o de gas de olefina, provocar que la composición (A) para la polimerización de olefinas entre en contacto con el componente (B), y luego provocar que una o más olefinas como el propileno entren en contacto con la mezcla. Cuando se lleva a cabo la polimerización preliminar, es deseable agregar primero el componente (B) al sistema de polimerización preliminar en una atmósfera de gas inerte o de gas de olefina, lo que provoca que el componente catalizador de polimerización de olefina (A) entre en contacto con el componente (B), y luego provocar que una o más olefinas como el propileno entren en contacto con la mezcla.

20 La polimerización de olefinas en presencia del catalizador de polimerización de olefinas de la presente invención puede producir polímeros altamente estereorregulares con un alto rendimiento, mientras que exhibe una alta actividad y una actividad catalítica excelente frente al hidrógeno en comparación con el caso de polimerización utilizando un catalizador convencional.

Ejemplos

25 La presente invención se describirá con más detalle a modo de ejemplos, que se explican en comparación con los ejemplos comparativos.

Ejemplo 1

Preparación del componente de catalizador sólido (A)

30 Un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador, en el que la atmósfera interna había sido suficientemente reemplazada por gas nitrógeno, se cargó con 10 g de dietoximagnesio y 80 mL de tolueno para preparar una suspensión. Después de la adición de 20 mL de tetracloruro de titanio, la suspensión se calentó, y cuando la temperatura aumentó hasta 80 °C, se agregaron 3,12 mL de dibutilmalonato de dietilo y la mezcla se calentó a 110 °C. Luego, la mezcla se hizo reaccionar durante una hora mientras se agitaba a 110°C. Después de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lavó tres veces con 100 mL de tolueno a 90°C. Después de la adición de 20 mL de tetracloruro de titanio y 80 mL de tolueno, la mezcla de reacción se calentó a 110°C y se hizo reaccionar durante una hora mientras se agitaba. Después de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lavó siete veces con 100 mL de n-heptano a 40 °C, obteniendo así un componente de catalizador sólido. El líquido en el componente de catalizador sólido se separó de los componentes sólidos. El contenido de titanio en los componentes sólidos se determinó para confirmar que el contenido era de 4,1% en peso.

(Preparación de catalizador de polimerización y polimerización).

45 Un autoclave de 2,01 equipado con un agitador, en el que la atmósfera interna había sido completamente reemplazada por gas nitrógeno, se cargó con 1,32 mmol de trietilaluminio, 0,13 mmol de ciclohexilmetildimetoxisilano, y el componente de catalizador sólido anterior (A) en una cantidad, en términos de los átomos de titanio que contiene, de 0,0026 mmol, formando así un catalizador de polimerización. Luego, con la adición de 2,01 de gas hidrógeno y 1,4 L de propileno licuado, se llevó a cabo una polimerización preliminar durante 5 minutos a 20 °C, luego de lo cual se calentó el producto de polimerización preliminar y se llevó a cabo la polimerización principal durante una hora a 70 °C. La actividad de polimerización por gramo del componente de catalizador sólido, las materias insolubles en n-heptano (HI) en n-heptano en ebullición en el polímero producido, y el índice de fluidez (MFR) del polímero producido (a) se muestran en la Tabla 1.

50 La actividad de polimerización por gramo del componente de catalizador sólido utilizado en el presente documento se calculó mediante la siguiente fórmula:

Actividad de polimerización = polímero producido (g)/componente de catalizador sólido (g)

La proporción de materias insolubles en n-heptano (HI) en ebullición en el polímero producido se determinó extrayendo el polímero durante 6 horas en n-heptano en ebullición y determinando la proporción (% en peso) de las materias insolubles en n-heptano en ebullición.

- 5 El índice de fluidez (MFR) del polímero producido se determinó de acuerdo con el método de prueba de conformidad con la norma ASTM D1238 o JIS K7210.

Ejemplo 2

- 10 Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 3,07 mL de diisobutilmalonato de dietilo en lugar de 3,12 mL de dibutilmalonato de dietilo. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue del 4,1% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

- 15 Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 2,78 mL de isopropilmalonato de dietilo en lugar de 3,12 mL de dibutilmalonato de dietilo. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue del 3,8% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

- 20 Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 3,39 mL de bis(3-cloro-n-propil)malonato de dietilo en lugar de 3,12 mL de dibutilmalonato de dietilo. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue del 3,7% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

25 Ejemplo 5

- 30 Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 4,35 mL de bis(3-cloro-n-propil)malonato de dietilo en lugar de 3,12 mL de dibutilmalonato de dietilo. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue del 3,5% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

- 35 Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 2,55 mL de butilbromomalonato de dietilo en lugar de 3,12 mL de dibutilmalonato de dietilo. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue del 3,0% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

- 40 Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 2,98 mL de butilbromomalonato de dietilo en lugar de 3,12 mL de dibutilmalonato de dietilo. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue del 2,9% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

- 45 Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 1,80 mL de ftalato de dietilo en lugar de 3,12 mL de dibutilmalonato de dietilo. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue del 3,41% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

- 50 Preparación del componente de catalizador sólido (A)

Un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador, en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente con nitrógeno gaseoso, se cargó con una mezcla de 53 mL de decano y 51 mL de alcohol 2-etilhexílico. Se agregaron 10 g de cloruro de magnesio anhidro (fabricado por Toho Titanium Co., Ltd.) y la mezcla se calentó a 130 °C y se mantuvo a esta temperatura mientras se agitaba para disolver el cloruro de magnesio anhidro, obteniendo así una solución homogénea. Se añadieron 2,2 g de anhídrido ftálico a la solución y la mezcla se hizo reaccionar durante una hora mientras se agitaba a 130 °C. Por separado, un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador, en el que la atmósfera interna había sido suficientemente reemplazada por gas nitrógeno, se cargó con 85 mL de tetracloruro de titanio. Después de enfriar a -20°C, la solución homogénea anterior se añadió gota a gota. La mezcla se calentó a 110°C y se añadieron 2,78 mL de diisobutilmalonato de dietilo. La mezcla se calentó durante 2 horas a 110 °C. Después de eliminar la solución sobrenadante, se agregaron 85 mL de tetracloruro de titanio y la mezcla se hizo reaccionar a 110 °C durante 2 horas mientras se agitaba. Después de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lavó siete veces con 100 mL de n-heptano a 40 °C, obteniendo así un componente de catalizador sólido. El líquido en el componente de catalizador sólido se separó de los componentes sólidos. El contenido de titanio en los componentes sólidos se determinó para confirmar que el contenido era del 2,5% en peso.

(Preparación de catalizador de polimerización y polimerización)

Se preparó un catalizador de polimerización y se produjo un polímero de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Preparación del componente de catalizador sólido (A)

Un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador, en el que la atmósfera interna había sido suficientemente reemplazada por gas nitrógeno, se cargó con 10 g de dietoximagnesio, 2,78 mL de diisobutilmalonato de dietilo y 50 mL de cloruro de metileno para preparar suspensión. La mezcla se calentó y se hizo reaccionar durante 1 hora mientras se agitaba a reflujo. Por separado, un matraz de fondo redondo de 1.000 mL equipado con un agitador, en el que la atmósfera interna había sido suficientemente reemplazada por gas nitrógeno, se cargó con 400 mL de tetracloruro de titanio a temperatura ambiente. La suspensión anterior se añadió gota a gota. La mezcla se calentó a 110°C y se hizo reaccionar durante dos horas mientras se agitaba. Después de eliminar la solución sobrenadante, el residuo se lavó tres veces con 400 mL de decano. Se añadieron 400 mL de tetracloruro de titanio y la mezcla se hizo reaccionar a 120°C durante 2 horas mientras se agitaba. Después de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lavó siete veces con 400 mL de n-heptano a 40 °C, obteniendo así un componente de catalizador sólido. El líquido en la composición de catalizador sólido se separó de los componentes sólidos. El contenido de titanio en los componentes sólidos se determinó para confirmar que el contenido era 3,3% en peso.

(Preparación de catalizador de polimerización y polimerización)

Se preparó un catalizador de polimerización y se produjo un polímero de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Actividad de polimerización (g de PP/g de cat.)	HI (% en peso)	MFR (g/10 min)
Ejemplo 1	56.900	96,5	16
Ejemplo 2	51.400	97,2	29
Ejemplo 3	53.000	98,2	25
Ejemplo 4	38.900	96,4	21
Ejemplo 5	30.600	97,6	19
Ejemplo 6	39.000	98,0	15
Ejemplo 7	34.600	97,2	12
Ejemplo comparativo 1	39.200	98,1	6,6
Ejemplo comparativo 2	27.500	97,5	8,5
Ejemplo comparativo 3	29.500	97,7	7,6

Como puede verse a partir de los resultados mostrados en la Tabla 1, los polímeros de olefinas con alta estereorregularidad pueden obtenerse con un alto rendimiento polimerizando propileno utilizando el componente de catalizador sólido y el catalizador de la presente invención que exhibe una alta actividad catalítica frente al hidrógeno y alta actividad.

5 Ejemplo 8

Preparación del componente de catalizador sólido (A)

Un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador, en el que la atmósfera interna había sido suficientemente reemplazada por gas nitrógeno, se cargó con 30 mL de tetracloruro de titanio y 80 mL de tolueno para preparar una solución. A continuación, se añadió una suspensión preparada a partir de 10 g de dietoxi magnesio esférico (esfericidad, l/w: 1,10), 50 mL de tolueno y 2,0 mL de ftalato de di-n-butilo a la solución anterior mantenida a 10 °C. La solución mixta se calentó a 60°C y se añadieron 4,0 mL de diisobutilmalonato de dietilo. La mezcla se calentó adicionalmente a 90°C y se hizo reaccionar durante dos horas mientras se agitaba. Después de la reacción, el producto sólido resultante se lavó cuatro veces con 100 mL de tolueno a 90°C. Después de la adición de 30 mL de tetracloruro de titanio y 70 mL de tolueno, la mezcla de reacción se calentó a 112°C y se hizo reaccionar durante dos horas mientras se agitaba. Después de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lavó diez veces con 100 mL de n-heptano a 40°C, obteniendo así un componente de catalizador sólido. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido se analizó y se encontró que era del 2,65% en peso.

(Preparación de catalizador de polimerización y polimerización)

Se preparó un catalizador de polimerización y se produjo un polímero de la misma manera que en el Ejemplo 1. La actividad de polimerización por gramo de la composición de catalizador sólido, las materias insolubles en n-heptano (HI) en n-heptano en ebullición en el polímero resultante (a), el índice de fluidez (MFR) del polímero, la cantidad de polvos finos (212 µm o menos) en el polímero y la distribución del tamaño de partícula [(D90-D10)/D50] del polímero se muestran en Tabla 2.

Ejemplo 9

Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 8, excepto por el cambio de la cantidad de ftalato de di-n-butilo de 2,0 mL a 2,4 mL y la cantidad de diisobutilmalonato de dietilo de 4,0 mL a 4,4 mL. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en la composición de catalizador sólido resultante fue del 3,0% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 2.

30 Ejemplo comparativo 4

Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 8, excepto que no se añadió diisobutilmalonato de dietilo y se añadió ftalato de di-n-butilo en una cantidad de 2,4 mL en lugar de 2,0 mL. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en la composición de catalizador sólido resultante fue del 3,3% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 4
Actividad de polimerización (g de PP/g de cat.)	50.700	49.300	58.000
HI (% en peso)	98,6	98,8	98,4
MFR (g/10 min)	8,4	11	4,5
Polvos de polímero fino (212 µm o menos) (% en peso)	0	0,4	3,4
Distribución por tamaño de partícula del polímero	0,55	0,69	0,94

Como puede verse a partir de los resultados mostrados en la Tabla 2, los polímeros de olefinas con alta estereorregularidad pueden obtenerse con un alto rendimiento polimerizando propileno utilizando el componente de catalizador sólido y el catalizador de la presente invención que exhibe una alta actividad del catalizador frente al hidrógeno. Además, el polímero producido utilizando el componente de catalizador sólido y el catalizador de la presente invención tiene solo un contenido muy pequeño de polvos finos y tiene una distribución de partículas uniforme.

Ejemplo 10

Preparación del componente de catalizador sólido (A)

Se cargó un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador, en el que la atmósfera interna había sido suficientemente reemplazada por gas nitrógeno, con 30 mL de tetracloruro de titanio y 20 mL de tolueno para preparar una solución. A continuación, se añadió una suspensión preparada a partir de 10 g de dietoximagnesio esférico (esfericidad, l/w: 1,10), 3,1 mL de diisobutilmalonato de dietil, 0,6 mL de maleato de dietil y 50 mL de tolueno a la solución anterior. La mezcla se calentó a 90°C y se hizo reaccionar durante dos horas mientras se agitaba. Después de la reacción, el producto sólido resultante se lavó cuatro veces con 100 mL de tolueno a 90°C. Después de la adición de 30 mL de tetracloruro de titanio y 70 mL de tolueno, la mezcla de reacción se calentó a 110°C y se hizo reaccionar durante dos horas mientras se agitaba. Después de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lavó diez veces con 100 mL de n-heptano a 40°C, obteniendo así un componente de catalizador sólido. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido se analizó y se encontró que era del 3,7% en peso.

(Preparación del catalizador de polimerización y polimerización).

Se preparó un catalizador de polimerización y se produjo un polímero de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 11

Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que se usó dibutilmalonato de dietilo en lugar de diisobutilmalonato de dietilo y se usó maleato de di-n-butilo en lugar de maleato de dietilo. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en la composición de catalizador sólido resultante fue del 3,5% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 5

Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que no se añadió diisobutilmalonato de dietilo y se añadió malonato de dietilo en una cantidad de 1,5 mL en lugar de 0,6 mL. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en la composición de catalizador sólido resultante fue del 3,7% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Actividad de polimerización (g de PP/g de cat.)	HI (% en peso)	MFR (g/10 min)
Ejemplo 10	57.500	98,2	27
Ejemplo 11	56.200	98,0	25
Ejemplo comparativo 5	58.000	98,0	11

Como puede verse en los resultados mostrados en la Tabla 3, la polimerización de propileno utilizando el componente de catalizador sólido y el catalizador de la presente invención puede producir polímeros de olefina altamente estereorregulares con un alto rendimiento con un mayor índice de fluidez (específicamente con una mayor actividad del catalizador frente al hidrógeno) en comparación con los catalizadores convencionales.

Ejemplo 12

Preparación del componente de catalizador sólido (A)

Se cargó un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador, en el que la atmósfera interna había sido suficientemente reemplazada por gas nitrógeno, con 30 mL de tetracloruro de titanio y 80 mL de tolueno para preparar una solución. A continuación, se añadió a la solución anterior una suspensión preparada a partir de 10 g de dietoxi magnesio esférico (esfericidad, l/w: 1,10), 3,1 mL de diisobutilmalonato de dietilo y 50 mL de tolueno. Se añadieron 4 mL de decametilciclopentasiloxano a 100 °C. La mezcla se calentó adicionalmente a 110°C. Luego, la mezcla se hizo reaccionar durante una hora mientras se agitaba a 110°C. Después de la reacción, el producto sólido resultante se lavó cuatro veces con 100 mL de tolueno a 90°C. Después de la adición de 30 mL de tetracloruro de titanio y 70 mL de tolueno, la mezcla de reacción se calentó a 110°C y se hizo reaccionar durante dos horas mientras se agitaba. Después de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lavó diez veces con 100 mL de n-heptano a 40°C, obteniendo así un componente de catalizador sólido. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido se analizó y se encontró que era del 3,0% en peso.

(Preparación del catalizador de polimerización y polimerización)

Se preparó un catalizador de polimerización y se produjo un polímero de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 13

5 Preparación del componente de catalizador sólido (A)

Se cargó un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con un agitador, en el que la atmósfera interna había sido suficientemente reemplazada por gas nitrógeno, con 10 g de dietoxi magnesio, 2,4 mL de ftalato de di-n-butilo y 50 mL de tolueno para preparar una suspensión. Después de la adición de 20 mL de tetracloruro de titanio a la suspensión, la mezcla se calentó. Se añadieron 2 mL de decametilciclopentasiloxano a la mezcla a temperaturas de 80 °C y 100 °C. Luego, la mezcla se calentó adicionalmente a 110°C. Luego, la mezcla se hizo reaccionar durante una hora mientras se agitaba a 110°C. Después de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lavó tres veces con 100 mL de tolueno a 90°C. Después de la adición de 20 mL de tetracloruro de titanio y 80 mL de tolueno, la mezcla de reacción se calentó a 110°C y se hizo reaccionar durante una hora mientras se agitaba. Después de la reacción, la mezcla de reacción resultante se lavó siete veces con 100 mL de n-heptano a 40 °C, obteniendo así un componente de catalizador sólido. El líquido en la composición de catalizador sólido se separó de los componentes sólidos. El contenido de titanio en los componentes sólidos se determinó para confirmar que el contenido era 2,8% en peso.

(Preparación del catalizador de polimerización y polimerización)

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de la composición de catalizador sólido preparada anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

20 Ejemplo 14

Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 12, excepto por el uso de 4 mL de 1,3-diclorotetrametildisiloxano en lugar de 4 mL de decametilciclopentasiloxano. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en la composición catalizadora sólida resultante fue del 2,3% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 6

Se preparó un componente de catalizador sólido de la misma manera que en el Ejemplo 13, excepto que no se añadió isobutilmalonato de dietilo. Se preparó un catalizador de polimerización a partir del componente de catalizador sólido y se llevó a cabo la polimerización usando el catalizador. El contenido de titanio en la composición catalizadora sólida resultante fue del 2,6% en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Actividad de polimerización (g de PP/g de cat.)	HI (% en peso)	MFR (g/10 min)
Ejemplo 12	55.500	98,6	13
Ejemplo 13	59.800	98,5	8,5
Ejemplo 14	59.000	98,9	10
Ejemplo comparativo 6	59.200	98,9	3,6

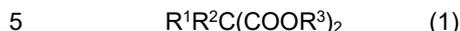
Como puede verse a partir de los resultados mostrados en la Tabla 4, los polímeros de olefinas con alta estereorregularidad pueden obtenerse con un alto rendimiento polimerizando propileno utilizando el componente de catalizador sólido y el catalizador de la presente invención que exhibe una alta actividad del catalizador frente al hidrógeno.

Aplicabilidad industrial

El catalizador para la polimerización de olefinas de la presente invención exhibe una alta actividad del catalizador frente al hidrógeno y puede producir polímeros de olefina con un alto rendimiento mientras se mantiene una alta estereorregularidad de los polímeros de olefina. Por lo tanto, se espera que el catalizador no solo produzca poliolefinas para uso común a un bajo costo, sino que también sea útil en la fabricación de copolímeros de olefina que tienen funciones altas.

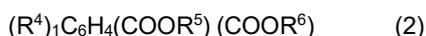
REIVINDICACIONES

1. Un componente de catalizador sólido (A1) para la polimerización de olefinas preparadas al poner en contacto (a1) un compuesto dialcoxi magnesio, (b) un haluro de titanio tetravalente, y (c) un compuesto donador de electrones de la siguiente fórmula (1),



en el que R¹ y R² representan individualmente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo aralquilo, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-10 átomos de carbono sustituidos con uno o dos átomos de halógeno, y R³ representa individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, en (d) un hidrocarburo aromático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 50-150 °C.

2. El componente de catalizador sólido (A1) de acuerdo con la reivindicación 1, preparado por contacto adicional de (e) un compuesto donador de electrones de la siguiente fórmula (2),



en el que R⁴ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-8 átomos de carbono o un átomo de halógeno, R⁵ y R⁶ representan individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-12 átomos de carbono, y 1 indica el número de sustituyentes R⁴ y es 0, 1 o 2, en el que los grupos R⁴ pueden ser iguales o diferentes cuando 1 es 2, para entrar en contacto en el hidrocarburo aromático (d) que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 50-150 °C.

3. El componente de catalizador sólido (A1) de acuerdo con la reivindicación 1, preparado por contacto adicional de (f) un compuesto donador de electrones de la siguiente fórmula (3),



en el que R⁷ y R⁸ representan individualmente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-8 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-10 átomos de carbono sustituido con uno o dos átomos de halógeno, y R⁹ y R¹⁰ representan individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 2-8 átomos de carbono, para entrar en contacto en el hidrocarburo aromático (d) que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 50-150 °C.

4. El componente de catalizador sólido (A1) de acuerdo con la reivindicación 1, preparado haciendo que (g) un siloxano entre en contacto en el hidrocarburo aromático (d) que tiene un punto de ebullición en el intervalo de 50-150 °C.

5. El componente de catalizador sólido (A1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R¹ y/o R² en la fórmula (1) es un grupo isobutilo.

6. El componente de catalizador sólido (A1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R³ en la fórmula (1) es un grupo etilo.

7. El componente de catalizador sólido (A1) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto donador de electrones (c) es diisobutilmalonato de dietilo.

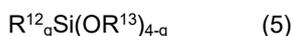
8. El componente de catalizador sólido (A1) de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el compuesto donador de electrones (f) de fórmula (3) es maleato de dietilo o maleato de di-n-butilo.

9. Un catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende (A1) el componente de catalizador sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, (B) un compuesto de organoaluminio de la siguiente fórmula (4),



en el que R¹¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-4 átomos de carbono, Q representa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, y p representa un número real que satisface la fórmula 0 < p ≤ 3, y (C) un compuesto donador de electrones.

10. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el compuesto donador de electrones (C) es un compuesto de organosilicio de la siguiente fórmula (5),



en el que el grupo R¹² representa individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, R¹³ representa

individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-4 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo fenilo, un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo aralquilo, y q es un número entero que satisface una desigualdad de $0 \leq q \leq 3$.

Fig 1.

