

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 535**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2014 PCT/JP2014/052624**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14132759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2014 E 14756987 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2963064**

54 Título: **Método para producir copolímero de bloques de propileno**

30 Prioridad:

27.02.2013 JP 2013037835

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

25.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SUGANO TOSHIHIKO;
HOSAKA MOTOKI y
UOZUMI TOSHIYA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 728 535 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 para producir copolímero de bloques de propileno

La presente invención se refiere a un método que produce un copolímero de bloques a base de propileno que presenta rigidez y resistencia al impacto de una manera bien equilibrada usando un catalizador de polimerización que garantiza excelentes características de copolimerización de componentes de caucho en una segunda etapa (es decir, puede introducir una gran cantidad de caucho de alta calidad) cuando se copolimeriza propileno y etileno, o propileno y otra α -olefina, por polimerización en múltiples etapas.

Se ha polimerizado una olefina (por ejemplo, propileno) usando un catalizador de polimerización de olefinas. En particular, un copolímero de bloques a base de propileno que se obtiene efectuando la homopolimerización de propileno (o copolimerización aleatoria de propileno y una pequeña cantidad de etileno) en la primera etapa, y efectuando la copolimerización de propileno y etileno (o propileno y otra α -olefina) en la segunda etapa, se puede fundir, moldear usando una máquina de moldeo, una máquina de estiramiento, o similar, y usarse para una variedad de aplicaciones (por ejemplo, piezas de automóvil, piezas de electrodomésticos, recipientes, y películas). En particular, dado que un copolímero de bloques de propileno-etileno presenta excelentes propiedades mecánicas (por ejemplo, rigidez y resistencia al calor), y se puede producir de forma relativamente económica, un copolímero de bloques de propileno-etileno se ha usado para una amplia gama de aplicaciones.

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

Un copolímero de bloques a base de propileno se ha usado preferiblemente ya que el equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto es bueno. Se requiere que un catalizador de polimerización de olefina tenga la capacidad de producir polipropileno que muestre una alta estereorregularidad para conseguir un buen equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto. Para conseguir una resistencia al impacto elevada, se requiere que un catalizador de polimerización de olefina tenga la capacidad de producir al menos una cantidad específica de copolímero al tiempo que asegura una alta actividad de copolimerización en la segunda etapa, y producir un copolímero con alta aleatoriedad al mismo tiempo que asegura una alta sostenibilidad de la actividad de polimerización y excelente capacidad de control de la reacción de polimerización.

Un copolímero de bloques a base de propileno es una mezcla de un componente polimérico que incluye principalmente propileno, y un componente de copolímero aleatorio obtenido al someter propileno y un monómero de α -olefina (por ejemplo, etileno) a copolimerización aleatoria, y normalmente se produce mediante polimerización en múltiples etapas que secuencialmente realiza la polimerización en condiciones que corresponden a cada componente para mezclar cada componente en el reactor. El copolímero de bloques a base de propileno se usa principalmente para aplicaciones de moldeo por inyección (por ejemplo, parachoques de automóvil). En los últimos años, se ha deseado aumentar el caudal fundido (MFR) del copolímero de bloques a base de propileno para mejorar la productividad del proceso de moldeo por inyección. El MFR del copolímero de bloques a base de propileno se determina únicamente por el MFR del componente polimérico que incluye propileno, el MFR del componente copolímero aleatorio obtenido al someter el propileno y un monómero de α -olefina (por ejemplo, etileno) a copolimerización aleatoria, y el contenido del componente de copolímero aleatorio en el copolímero de bloques. Es necesario aumentar el MFR y el contenido del componente de copolímero aleatorio a un nivel igual o superior a un nivel dado para mejorar la calidad (en particular la resistencia al impacto) del copolímero de bloques a base de propileno. Es necesario introducir la α -olefina (en particular etileno) de manera eficaz en la parte del copolímero aleatorio, y reducir relativamente el contenido de polietileno cristalino para mantener una alta calidad. Por lo tanto, se ha deseado el desarrollo de una técnica que consigue una actividad de polimerización relativamente elevada cuando se produce la parte de copolímero aleatorio (parte de caucho) obtenida al someter el propileno y la α -olefina a una copolimerización aleatoria, e introduce de manera eficiente la α -olefina (por ejemplo, etileno) en el parte de copolímero aleatorio.

Se requiere que el copolímero de bloques a base de propileno presente resistencia al impacto cuando se usa para aplicaciones de moldeo por inyección. En particular, se requiere que el copolímero de bloques a base de propileno presente una mejor resistencia al impacto a baja temperatura cuando se usa para producir un parachoques de automóvil o similar. La resistencia al impacto a baja temperatura del copolímero de bloques a base de propileno depende de la temperatura frágil del componente copolímero aleatorio. Si el contenido de propileno en el componente de copolímero aleatorio es demasiado alto, la temperatura de fragilidad del componente de copolímero aleatorio aumenta, y la resistencia al impacto a baja temperatura del copolímero de bloques a base de propileno resulta insuficiente. Es necesario disminuir la temperatura de fragilidad del componente de copolímero aleatorio para aumentar la resistencia al impacto a baja temperatura del copolímero de bloques a base de propileno. Se ha considerado que es deseable aumentar el contenido de α -olefina (por ejemplo, etileno) en el componente de copolímero aleatorio para disminuir la temperatura de fragilidad del componente de copolímero aleatorio.

El proceso de producción de copolímero de bloques a base de propileno se ha mejorado desde el punto de vista de

- la implantación de un métodos simplificado, una reducción del coste de producción, una mejora de la productividad, y similares. Cuando el copolímero de bloques a base de propileno se produjo inicialmente a escala industrial, fue necesario retirar un residuo de catalizador y un polímero atáctico del copolímero de bloques a base de propileno resultante ya que el rendimiento del catalizador era bajo, y principalmente se usó un método de polimerización en suspensión que usa un disolvente o similar. En la actualidad, un método de polimerización en fase gaseosa se usa principalmente junto con una mejora notable en el rendimiento del catalizador. En particular, es ventajoso un método de polimerización en fase gaseosa que elimina el calor de polimerización al usar el calor latente del propileno licuado, ya que se puede conseguir un rendimiento de eliminación de calor elevado usando equipos a pequeña escala.
- El copolímero de bloques a base de propileno se produce normalmente produciendo un componente polimérico (a) que incluye principalmente propileno en la primera etapa de polimerización, y produciendo un componente copolímero aleatorio (b) en la segunda etapa de polimerización al someter el propileno y una α -olefina (por ejemplo, etileno) a copolimerización aleatoria. Si la distribución del tiempo de permanencia de las partículas de polímero que se han obtenido en la primera etapa de polimerización y que se someten a la segunda etapa de polimerización es amplia, el reactor usado para la segunda etapa de polimerización se puede ensuciar, o la resistencia al impacto del copolímero de bloques (producto) puede disminuir. Se considera que un problema de ese tipo se produce ya que la actividad de las partículas de polímero que se someten a la segunda etapa de polimerización varía en gran medida debido a la amplia distribución del tiempo de permanencia, y la cantidad de partículas que producen el componente de copolímero aleatorio en la segunda etapa de polimerización aumenta en gran medida. Por lo tanto, se desea desarrollar un método de producción que garantice que las partículas de polímero que se someten a la segunda etapa de polimerización muestren una alta actividad al polimerizar el componente de copolímero aleatorio, y el tiempo de permanencia es corto (es decir, la distribución del tiempo de permanencia es estrecha). Por consiguiente, se desea que el catalizador usado para producir un copolímero de bloques a base de propileno presente una actividad relativamente elevada durante la copolimerización aleatoria.
- Cuando se produce polipropileno, el hidrógeno que tiene la capacidad de causar una reacción de transferencia de cadena se usa normalmente como un modificador del peso molecular. Es necesario usar hidrógeno a una concentración más elevada para producir polipropileno que tenga un MFR más elevado (es decir, menor peso molecular). Cuando se produce polipropileno con un MFR elevado usando el método de polimerización en fase gaseosa que usa el calor latente del propileno licuado, existe una tendencia a que la concentración de hidrógeno en el gas sin reaccionar aumente, y el punto de rocío disminuye ya que el hidrógeno se usa en una concentración elevada. Como resultado, la productividad disminuye debido a la eliminación de calor. Un problema similar ocurre cuando se produce un componente de copolímero aleatorio que tiene un alto contenido de comonomero usando un comonomero que tiene un punto de rocío bajo (por ejemplo, etileno). De forma específica, existe una tendencia a que la concentración de comonomero en gas no reaccionado aumente, y el punto de rocío disminuya ya que el comonomero se encuentra en una concentración elevada. En este caso, el rendimiento de eliminación de calor en el sistema de reciclaje se vuelve insuficiente. Cuando se produce un copolímero de bloques a una base de propileno con un MFR elevado, el rendimiento de eliminación de calor y la productividad disminuyen en gran medida en la primera etapa de polimerización. Cuando se produce un copolímero de bloques a base de propileno con un contenido de etileno elevado, el rendimiento de eliminación de calor y la productividad disminuyen en gran medida en la segunda etapa de polimerización. Para resolver este problema, es deseable que el polipropileno con un MFR elevado se pueda producir a una concentración de hidrógeno más baja, y un componente de copolímero aleatorio que tenga un alto contenido de etileno se pueda producir a una concentración de etileno más baja. Cuando la concentración de hidrógeno o etileno es baja, la concentración de hidrógeno o etileno en gas que no ha reaccionado disminuye, y se puede suprimir una disminución en el punto de rocío, para que la productividad se pueda mejorar.
- Se han propuesto varios métodos que resuelven el problema anterior mejorando el catalizador de polimerización. Por ejemplo, un método que usa un catalizador para mejorar la respuesta al hidrógeno usando un haluro de aluminio cuando se produce el catalizador sólido (véase el Documento de Patente 1), un método que usa un componente de organoaluminio y un componente de organocinc como promotor (véase el Documento de Patente 2, por ejemplo), un método que usa un compuesto de organosilicio que incluye un grupo amino (véanse los Documentos de Patente 3 a 5, por ejemplo), y similares han sido propuestos como un método que resuelve el problema de producir polipropileno con un alto MFR. El catalizador de polimerización de olefina que se describe en el Documento de Patente 1 muestra una excelente actividad con respecto al hidrógeno (respuesta de hidrógeno) en comparación con los catalizadores de polimerización conocidos y un polímero de olefina obtenido usando el componente de catalizador sólido que se describe en el Documento de Patente 1 presenta una fluidez elevada (MFR) cuando se funde, y es particularmente útil cuando se produce un artículo moldeado de gran tamaño mediante moldeo por inyección o similar. Sin embargo, aún no se ha obtenido un catalizador que presente una actividad elevada cuando se produce la parte de copolímero aleatorio, y que pueda incorporar de manera eficaz etileno en la parte de copolímero aleatorio. Un método que usa un compuesto de titanio que incluye un enlace Ti-N (véase el Documento de Patente 6, por ejemplo), un método que usa un compuesto de organosilicio y un hidrocarburo saturado durante la polimerización de segunda etapa (véase el Documento de Patente 7, por ejemplo), y similares se han propuesto como un método que resuelve el problema de mejorar la copolimerización de etileno. Sin embargo, una mejora de la capacidad de copolimerización todavía es insuficiente.

Documento de la técnica relacionada

Documentos de patente

Documento de Patente 1: JP-A-2012-214556

Documento de Patente 2: JP-A-8-67710

5 Documento de Patente 3: JP-A-8-3215

Documento de Patente 4: JP-A-2004-315742

Documento de Patente 5: JP-A-2005-48045

Documento de Patente 6: JP-A-6-228223

Documento de Patente 7: JP-A-9-87329

10 Aunque el rendimiento del catalizador se ha mejorado (véase anteriormente), no se ha propuesto una técnica que produce de manera estable un copolímero de bloques a base de propileno que tiene un contenido de caucho elevado y un contenido de α -olefina (por ejemplo, etileno) elevado, ni una técnica que proporciona el copolímero de bloques a base de propileno resultante con suficiente de rendimiento global tal como excelentes propiedades mecánicas (por ejemplo, rigidez, resistencia al impacto, y resistencia al calor), , y el desarrollo de una técnica que
15 mejore adicionalmente el recinto del catalizador sea deseado fuertemente.

Por consiguiente, un objeto de la invención es proporcionar un método para producir un copolímero de bloques a base de propileno con un contenido de caucho elevado y un contenido de α -olefina (por ejemplo, etileno) elevado, y que presente rigidez y resistencia al impacto de una manera bien equilibrada.

20 Los inventores de la invención realizaron amplios estudios en vista de la situación que se ha mencionado anteriormente. Como resultado, los inventores encontraron que el objeto que se ha mencionado anteriormente se puede conseguir realizando copolimerización usando un catalizador de copolimerización que incluye un componente de catalizador sólido que incluye magnesio, titanio, un halógeno, y un compuesto específico que incluye un grupo éter y un grupo carbonato. Este hallazgo ha llevado a la finalización de la invención.

25 La materia objeto de la presente invención se caracteriza en las reivindicaciones. De forma específica, un aspecto de la invención proporciona un método para producir un copolímero de bloques a base de propileno que incluye la copolimerización de propileno y una α -olefina en presencia de un catalizador de copolimerización que incluye:

(I) un componente de catalizador sólido que incluye titanio, magnesio, un halógeno, y un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1),



30 en donde R^1 y R^2 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
35 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo
40 que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina con un átomo de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina con un átomo de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina con un átomo de carbono, o un grupo hidrocarburo que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, con la condición de que R^1 y R^2 sean idénticos o diferentes, el grupo hidrocarburo que contiene átomo
45 de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina con un grupo C=N, el grupo hidrocarburo que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina con un grupo carbonilo, y el grupo hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina con un grupo C=P, y Z es un grupo de unión que incluye un átomo de carbono o una cadena de carbono;

50 (II) un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente fórmula general (2),



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

5 (III) un compuesto dador de electrones externos;

en donde el método de copolimerización es una combinación de un método de polimerización en masa y un método de polimerización en fase vapor, en donde el método de polimerización en fase vapor es la segunda etapa.

10 El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno según un aspecto de la invención puede producir un copolímero de bloques a base de propileno que presenta rigidez elevada y una resistencia al impacto elevada con un rendimiento elevado.

El componente de catalizador sólido para copolimerización que forma catalizador.

15 Un componente de catalizador sólido para copolimerización (en lo sucesivo en el presente documento se puede denominar "componente (I)" o "componente de catalizador sólido (I)") usado en relación con un método para producir un copolímero de bloques a base de propileno según una realización de la invención incluye magnesio, titanio, un halógeno, y un compuesto dador de electrones representado con la fórmula general (1) (en lo sucesivo en el presente documento se puede denominar "componente (A)" o "compuesto (A)") como componentes esenciales.

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

20 Los ejemplos del grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que se puede representar con R^1 y R^2 en la fórmula general (1) 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-pentilo, un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo, un grupo n-decilo, y similares. Entre estos, los grupos alquilo lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono son preferibles.

25 Los ejemplos del grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se puede representar con R^1 y R^2 incluyen un grupo alquilo que incluye un átomo de carbono secundario o un átomo de carbono terciario (por ejemplo, isopropilo, grupo isobutilo, grupo t-butilo, grupo isopentilo, y grupo neopentilo). Entre estos, los grupos alquilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles.

30 Los ejemplos del grupo alqueno lineal que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se puede representar con R^1 y R^2 incluyen un grupo alilo, un grupo 3-butenilo, un grupo 4-hexenilo, un grupo 5-hexenilo, un grupo 7-octenilo, un grupo 10-dodecenilo, y similares. Entre estos, los grupos alqueno lineal que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles. Los ejemplos del grupo alqueno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono incluyen un grupo isopropenilo, un grupo isobutenilo, un grupo isopentenilo, un grupo 2-etil-3-hexenilo, y similares. Entre estos, los grupos alqueno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles.

35 Los ejemplos del grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que se puede representar con R^1 y R^2 incluyen un grupo haluro de metilo, un grupo haluro de etilo, un 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, un grupo dodecilo sustituido con halógeno, y similares. Entre estos, los grupos alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono son preferibles. Los ejemplos del grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono incluyen un grupo haluro de isopropilo, un grupo haluro de isobutilo, un grupo haluro de 2-etilhexilo, un grupo haluro de neopentilo, y similares. Entre estos, los grupos alquilo sustituidos con halógeno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles.

45 Los ejemplos del grupo alqueno lineal sustituido con halógeno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono que se puede representar con R^1 y R^2 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, un grupo metil-2-propenilo 3-trihalogenado, y similares. Entre estos, los grupos alqueno sustituido con halógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono son preferibles. Los ejemplos del grupo alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono incluyen un grupo 2-butenilo 3-trihalogenado, un grupo etil-3-hexenilo 2-pentahalogenado, un grupo 3-etil-4-hexenilo 6-halogenado, un grupo isobutenilo 3-halogenado, y similares. Entre estos, los grupos alqueno ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles.

55 Los ejemplos del grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se debe representar con R^1 y R^2 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 ciclononilo, un grupo ciclodecilo, un grupo butilciclopentilo, y similares. Entre estos, los grupos cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles. Los ejemplos del grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono incluyen un

grupo ciclopropenilo, un grupo ciclopentenilo, un grupo ciclohexenilo, un grupo ciclooctenilo, un grupo norborneno, y similares. Entre estos, los grupos cicloalquenilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles.

5 Los ejemplos del grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se puede representar con R^1 y R^2 incluyen un 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 ciclononilo sustituido con halógeno, un grupo ciclodecilo sustituido con halógeno, un grupo butilciclopentilo sustituido con halógeno, y similares. Entre estos, los grupos cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles.

10 Los ejemplos del grupo cicloalquenilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se puede representar con R^1 y R^2 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 un grupo ciclononenilo sustituido con halógeno, un grupo ciclodecenilo sustituido con halógeno, un grupo butilciclopentenilo sustituido con halógeno, y similares. Entre estos, los grupos cicloalquenilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles.

20 Los ejemplos del grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que se puede representar con R^1 y R^2 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, un grupo 1,8-dimetilnaftilo, y similares. Entre estos, los grupos hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono son preferibles.

25 Los ejemplos del grupo hidrocarburo aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que se puede representar con R^1 y R^2 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 etilo 2-fenil-2-halogenado, un grupo perhaluro de naftilo, un grupo butilo 4-fenil-2,3-dihalogenado, y similares. Entre estos, los grupos hidrocarburo aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono son preferibles.

30 Los ejemplos del halógeno incluidos en el grupo alquilo sustituido con halógeno, el grupo alquenilo sustituido con halógeno, el grupo cicloalquilo sustituido con halógeno, el grupo cicloalquenilo sustituido con halógeno, y el grupo hidrocarburo aromático sustituido con halógeno que se puede representar con R^1 y R^2 incluyen flúor, cloro, bromo, y yodo. Entre estos, flúor, cloro, y bromo son preferibles.

35 Los ejemplos del grupo hidrocarburo que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina con un átomo de carbono (excluyendo un grupo que termina con un grupo C=N) que se puede representar con R^1 y R^2 incluyen un grupo alquilaminoalquilo tal como un grupo metilaminometilo, un grupo dimetilaminometilo, un grupo etilaminometilo, un grupo dietilaminometilo, un grupo propilaminometilo, un grupo dipropilaminometilo, un grupo metilaminoetilo, un grupo dimetilaminoetilo, un grupo etilaminoetilo, un grupo dietilaminoetilo, un grupo propilaminoetilo, un grupo dipropilaminoetilo, un grupo butilaminoetilo, un grupo dibutilaminoetilo, un grupo pentilaminoetilo, un grupo dipentilaminoetilo, un grupo hexilaminoetilo, un grupo hexilmetilaminoetilo, un grupo heptilmetilaminoetilo, un grupo diheptilaminometilo, un grupo octilmetilaminometilo, un grupo dioctilaminoetilo, un grupo nonilaminometilo, un grupo dinonilaminometilo, un grupo decilaminometilo, un grupo didecilamino, un grupo ciclohexilaminometilo, y un grupo dicitlohexilaminometilo, un grupo arilaminoalquilo un grupo alquilarilaminoalquilo tal como un grupo fenilaminometilo, un grupo difenilaminometilo, un grupo ditolilaminometilo, un grupo dinaftilaminometilo, y un grupo metilfenilaminoetilo, un grupo aminoalquilo policíclico, un grupo hidrocarburo aromático que contiene grupo amino tal como un grupo anilino, un grupo dimetilaminofenilo, y un grupo bisdimetilaminofenilo, un grupo iminoalquilo tal como un grupo metiliminometilo, un grupo etiliminoetilo, un grupo propilimino, un grupo butilimino, y un grupo fenilimino, y similares. Entre estos, grupo hidrocarburo que contiene átomo de nitrógenos que tiene de 2 a 12 átomos de carbono son preferibles. Obsérvese que la expresión "terminado con" usada en el presente documento en relación con R^1 y R^2 se refiere a que R^1 o R^2 se une al átomo de oxígeno adyacente a través de un átomo o un grupo con el que termina R^1 o R^2 .

50 Los ejemplos del grupo hidrocarburo que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina con un átomo de carbono (excluyendo un grupo que termina con un grupo carbonilo) que se puede representar con R^1 y R^2 incluyen un grupo hidrocarburo que contiene grupo éter tal como un grupo metoximetilo, un grupo etoximetilo, un grupo propoximetilo, un grupo butoximetilo, un grupo isopropoximetilo, un grupo isobutoximetilo, un grupo metoxietilo, un grupo etoxietilo, un grupo propoxietilo, un grupo butoxietilo, un grupo isopropoxietilo, y un grupo isobutoxietilo, un grupo ariloxialquilo tal como un grupo fenoximetilo, un grupo metilfenoximetilo, un grupo dimetilfenoximetilo, y un grupo naftoximetilo, un grupo alcoxiarilo tal como un grupo metoxifenilo y un grupo etoxifenilo, un grupo acetoximetilo, y similares. Entre estos, los grupos hidrocarburo que contiene átomos de oxígeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono son preferibles. Obsérvese que la expresión "terminado con" usada en el presente documento en relación con R^1 y R^2 se refiere a que R^1 o R^2 se une al átomo de oxígeno adyacente a través de un átomo o un grupo con el que termina R^1 o R^2 .

Los ejemplos del grupo hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina con un átomo de carbono (excluyendo un grupo que termina con un grupo C=P) representado por R¹ y R² incluyen un grupo dialquilfosfinoalquilo tal como un grupo dimetilfosfinometilo, un grupo dibutilfosfinometilo, un grupo dicitlohexilfosfinometilo, un grupo dimetilfosfinoetilo, un grupo dibutilfosfinoetilo, y un grupo dicitlohexilfosfinoetilo, un grupo diarilfosfinoalquilo tal como un grupo difenilfosfinometilo y un grupo ditolilfosfinometilo, un grupo arilo sustituido con grupo fosfino tal como un grupo dimetilfosfinofenilo y un grupo dietilfosfinofenilo, y similares. Entre estos, los grupos hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono son preferibles. Obsérvese que la expresión "terminado con" usada en el presente documento en relación con R¹ y R² se refiere a que R¹ o R² se une al átomo de oxígeno adyacente a través de un átomo o un grupo con el que termina R¹ o R².

Los ejemplos del grupo hidrocarburo que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono que se puede representar con R¹ y R² incluyen un grupo sililo sustituido con hidrocarburo, un grupo siloxialquilo sustituido con hidrocarburo, un grupo sililalquilo sustituido con hidrocarburo, un grupo sililarilo sustituido con hidrocarburo, y similares. Los ejemplos específicos del grupo hidrocarburo que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono incluyen un grupo sililo sustituido con hidrocarburo tal como un grupo fenilsililo, un grupo difenilsililo, un grupo trimetilsililo, un grupo trietilsililo, un grupo tripropilsililo, un grupo triciclohexilsililo, un grupo trifenilsililo, un grupo metildifenilsililo, un grupo tritolilsililo, y un grupo trinaftilsililo, un grupo siloxi hidrocarburo tal, 1 grupo trimetilsiloximetilo, un grupo trimetilsiloxietilo, y un grupo trimetilsiloxifenilo, un grupo silil éter sustituido con hidrocarburo tal como un grupo trimetil silil éter, un grupo alquilo sustituido con silicio tal como un grupo trimetilsililmetilo, un grupo arilo sustituido con silicio tal como un grupo trimetilsililfenilo, y similares. Entre estos, los grupos hidrocarburo que contiene silicio que tiene de 1 a 12 átomos de carbono son preferibles.

R¹ 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 sustituido con halógeno o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. R¹ es 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. R¹ es de forma particularmente preferible 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

R² 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 termina con -CH₂-, 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 termina con -CH₂-, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, 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 termina con -CH₂-, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, un grupo cicloalquenilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, un grupo cicloalquenilo sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-. R² es 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 que termina con -CH₂-, un grupo alquenilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, un grupo alquilo lineal sustituido con halógeno que tiene de 1 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, un grupo alquilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, un grupo alquenilo ramificado sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, un grupo cicloalquenilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, un grupo cicloalquilo sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, un grupo cicloalquenilo sustituido con halógeno que tiene de 4 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-, o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-. R² es de forma particularmente preferible 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 termina con -CH₂-, o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 7 a 12 átomos de carbono que termina con -CH₂-. Obsérvese que la expresión "terminado con" usada en el presente documento en relación con R² se refiere a que R² se une al átomo de oxígeno adyacente a través de un átomo o un grupo con el que termina R².

Z en la fórmula general (1) es un grupo de unión divalente que se une al grupo carbonato y al grupo éter (OR²). Los

dos átomos de oxígeno unidos a Z (es decir, unidos a través de Z) se unen preferiblemente a través de una cadena de carbono. La cadena de carbono preferiblemente incluye dos átomos de carbono. Cuando Z es un grupo cíclico (por ejemplo, grupo cicloalquileo, grupo cicloalquilenilo, grupo cicloalquileo sustituido con halógeno, grupo cicloalquilenilo sustituido con halógeno, grupo hidrocarburo aromático, o grupo hidrocarburo aromático sustituido con halógeno), los dos átomos de oxígeno unidos a Z se pueden unir a través de dos átomos de carbono vecinales que forman el grupo cíclico.

Z es preferiblemente un grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquileo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinileno, un grupo alquilenilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquileo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquileo sustituido con halógeno ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilenilo sustituido con halógeno lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilenilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilenilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo sustituido con halógeno cicloalquilenilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene átomo de oxígeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono.

Z es más preferiblemente un grupo etileno que tiene 2 átomos de carbono, un grupo alquileo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo vinileno, un grupo alquilenilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquileo sustituido con halógeno lineal que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo alquileo sustituido con halógeno ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilenilo sustituido con halógeno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilenilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilenilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilenilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo que contiene silicio que tiene de 2 a 12 átomos de carbono. Z es de forma particularmente preferible un grupo de unión bidentado seleccionado entre un grupo etileno que tiene 2 átomos de carbono y un grupo alquileo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono. Obsérvese que la expresión "grupo de unión bidentado" se refiere a que dos átomos de oxígeno unidos a Z según en a través de una cadena de carbono, y la cadena de carbono incluye dos átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo alquileo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que se puede representar con 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 decametileno, un grupo undecametileno, un grupo dodecametileno, un grupo tridecametileno, un grupo tetradecametileno, y similares. Entre estos, los grupos alquileo lineal que tiene de 2 a 12 átomos de carbono son preferibles. Un grupo etileno es aún más preferible.

Los ejemplos del grupo alquileo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se puede representar con Z incluyen un grupo 1-metiletileno, un grupo 2-metiltrimetileno, un grupo 2-metiltetrametileno, un grupo 2-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, un grupo 7-metiltridecametileno, y similares. Entre estos, los grupos alquileo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles. Un grupo 1-metiletileno, un grupo 2-metiletileno, y un grupo 1-etiletileno son más preferibles.

Los ejemplos del grupo alquilenilo lineal que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se puede representar con Z incluyen un grupo propenileno, un grupo butenileno, un grupo hexenileno, un grupo octenileno, un grupo octadecenileno, y similares. Entre estos, los grupos alquilenilo lineal que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles.

Los ejemplos del grupo alquilenilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se puede representar con Z incluyen un grupo isopropenileno, un grupo 1-etiletenileno, 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, un grupo 2,4-dimetil-2-butenileno, y similares. Entre estos, los grupos alquilenilo ramificado que tiene de 3 a 12 átomos de carbono que incluye un grupo etenileno son preferibles. Un grupo isopropenileno y un grupo 1-etiletenileno son más preferibles.

Los ejemplos del grupo alquilenilo sustituido con halógeno lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que se puede representar con Z incluyen un grupo dicloroetenileno, un grupo difluoroetenileno, un grupo 3,3-dicloropropenileno, un grupo 1,2-difluoropropenileno, y similares. Entre estos, los grupos alquilenilo sustituido con

halógeno lineal que tiene de 3 a 12 átomos de carbono son preferibles.

Los ejemplos del grupo alquileo sustituido con halógeno ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que se puede representar con Z incluyen un grupo 3,4-dicloro-1,2-butileno, un grupo 2,2-dicloro-1,3-butileno, un grupo 1,2-difluoro-número,2-propileno, y similares. Entre estos, los grupos alquileo sustituido con halógeno ramificado que

5

Los ejemplos del grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se puede representar con 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, un grupo ciclooctileno, y similares. Entre estos, los grupos cicloalquileo que tiene de 3 a 12

10

Los ejemplos del grupo cicloalquilenilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se puede representar con 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 dicitodecileno, un grupo triciclodecileno, y similares. Entre estos, los grupos

15

Los ejemplos del grupo cicloalquileo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se puede representar con 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 número,3,3-tris(fluorometil)-1,2-ciclohexileno, un grupo 3-triclorometil-1,2-ciclooctileno, y similares. Entre estos, los grupos

20

Los ejemplos del grupo cicloalquilenilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que se puede representar con Z incluyen un grupo 5-cloro-1,2-ciclo-4-hexenileno, un grupo 3,3,4,4-tetrafluoro-1,2-ciclo-6-octenileno, y similares. Entre estos, los grupos cicloalquilenilo sustituido con halógeno que tiene de 3 a 12 átomos

25

Los ejemplos del grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que se puede representar con 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, un grupo 1,2-antracenileno, y similares. Entre estos, los grupos hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono

30

Los ejemplos del grupo hidrocarburo aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono que se puede representar con 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, un grupo 5,6-difluoro-1,2-antracenileno, y similares. Entre estos, los grupos hidrocarburo

35

Los ejemplos del grupo hidrocarburo que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono que se puede representar con 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, un grupo 4,5-bis(dimetilamino)fenileno, y similares. Entre estos, los grupos hidrocarburo que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 12 átomos de carbono son preferibles.

40

Los ejemplos del grupo hidrocarburo que contiene átomo de oxígeno que tiene de 1 a 24 átomos de carbono que se puede representar con 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, un grupo 4-metoxi-1,2-fenileno, y similares. Entre estos, los grupos hidrocarburo que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 12

45

Los ejemplos del grupo hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono que se puede representar con 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, un grupo 4-metilfosfato-1,2-fenileno, y similares. Entre estos, los grupos hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono son preferibles.

50

Los ejemplos del grupo hidrocarburo que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono que se puede representar con Z incluyen un grupo trimetilsilietileno, un grupo 1,2-bis(trimetilsilil)etileno, un grupo 1,2-bis(trimetilsililo)etileno, un grupo 2,2-bis(4-trimetilsililfenil)-1,3-propanileno, un grupo 1,2-bis(monometilsilano)etileno, y similares. Entre estos, los grupos hidrocarburo que contiene silicio que tiene de 1 a 12 átomos de carbono son

55

- Los ejemplos específicos del compuesto representado con la fórmula general (1) incluyen carbonato de 2-metoxietil metilo, carbonato de 2-etoxietil metilo, carbonato de 2-propoxietil metilo, carbonato de 2-butoxietil metilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etil metilo, carbonato de 2-benciloxietil metilo, carbonato de 2-metoxipropil metilo, carbonato de 2-etoxipropil metilo, carbonato de 2-metil-2-metoxibutil metilo, carbonato de 2-metil-2-etoxibutil metilo, carbonato de 2-metil-2-metoxipentil metilo, carbonato de 2-metil-2-etoxipentil metilo, carbonato de 1-fenil-2-metoxipropilo, carbonato de 1-fenil-2-etoxipropil metilo, carbonato de 1-fenil-2-benciloxipropil metilo, carbonato de 1-fenil-2-metoxietil metilo, carbonato de 1-fenil-2-etoxietil metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-metoxietil metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-etoxietil metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-benciloxietil metilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-(2-etoxietiloxi)etil metilo, carbonato de 2-metoxietil etilo, carbonato de 2-etoxietil etilo,
- carbonato de 1-fenil-2-metoxietil etilo, carbonato de 1-fenil-2-etoxietil etilo, carbonato de 1-fenil-2-propoxietil etilo, carbonato de 1-fenil-2-butoxietil etilo, carbonato de 1-fenil-2-isobutiloxietil etilo, carbonato de 1-fenil-2-(2-etoxietiloxi)etil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-metoxietil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-etoxietil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-propoxietil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-butoxietil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-isobutiloxietil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-benciloxietil etilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-(2-etoxietiloxi)etil etilo, carbonato de 2-metoxietil fenilo, carbonato de 2-etoxietil fenilo, carbonato de 2-propoxietil fenilo, 2-butoxietil fenilo, carbonato de 2-isobutiloxietil fenilo, carbonato de 2-benciloxietil fenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxietil) fenilo, carbonato de 2-metoxietil p-metilfenilo, carbonato de 2-etoxietil p-metilfenilo, carbonato de 2-propoxietil p-metilfenilo, carbonato de 2-butoxietil p-metilfenilo, carbonato de 2-isobutiloxietil p-metilfenilo, carbonato de 2-benciloxietil p-metilfenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etil p-metilfenilo, carbonato de 2-metoxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-etoxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-propoxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-butoxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-isobutiloxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-benciloxietil o-metilfenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etil o-metilfenilo,
- carbonato de 2-metoxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-etoxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-propoxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-butoxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-isobutiloxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-benciloxietil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)etil o,p-dimetilfenilo, carbonato de 2-metoxipropil fenilo, carbonato de 2-etoxipropil fenilo, carbonato de 2-propoxipropil fenilo, carbonato de 2-butoxipropil fenilo, carbonato de 2-isobutiloxipropil fenilo, carbonato de 2-(2-etoxietiloxi)propil fenilo,
- carbonato de 2-fenil-2-metoxietil fenilo, carbonato de 2-fenil-2-etoxietil fenilo, carbonato de 2-fenil-2-propoxietil fenilo, carbonato de 2-fenil-2-butoxietil fenilo, carbonato de 2-fenil-2-isobutiloxietil fenilo, carbonato de 2-fenil-2-(2-etoxietiloxi)etil fenilo,
- carbonato de 1-fenil-2-metoxipropil fenilo, carbonato de 1-fenil-2-etoxipropil fenilo, carbonato de 1-fenil-2-propoxipropil fenilo, carbonato de 1-fenil-2-isobutiloxipropil fenilo, carbonato de 1-fenil-2-metoxietil fenilo, carbonato de 1-fenil-2-etoxietil fenilo, carbonato de 1-fenil-2-propoxietil fenilo, carbonato de 1-fenil-2-butoxietil fenilo, carbonato de 1-fenil-2-isobutiloxietil fenilo, carbonato de 1-fenil-2-(2-etoxietiloxi)etil fenilo,
- carbonato de 1-metil-1-fenil-2-metoxietil fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-etoxietil fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-propoxietil fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-butoxietil fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-isobutiloxietil fenilo, carbonato de 1-metil-1-fenil-2-benciloxietil fenilo, y carbonato de 1-metil-1-fenil-2-(2-etoxietiloxi)etil fenilo. Es preferible usar un compuesto, o dos o más compuestos, seleccionados en carbonato de 2-etoxietil metilo, carbonato de 2-etoxietil etilo, carbonato de 2-propoxietil propilo, carbonato de 2-butoxietil butilo, carbonato de 2-butoxietil etilo, carbonato de 2-etoxietil propilo, carbonato de 2-etoxietil fenilo, y carbonato de 2-etoxietil p-metilfenilo. Entre estos, carbonato de 2-etoxietil metilo, carbonato de 2-etoxietil etilo, carbonato de 2-propoxietil etilo, carbonato de 2-butoxietil etilo, carbonato de 2-etoxietil fenilo, y carbonato de 2-etoxietil p-metilfenilo son particularmente preferibles. Los compuestos representados con la fórmula general (1) se pueden usar solos o en combinación, y los compuestos representados con la fórmula general (2) se pueden usar solos o en combinación.
- El componente de catalizador sólido (I) puede incluir un compuesto dador de electrones (en lo sucesivo en el presente documento se puede denominar "componente (B)", "compuesto dador de electrones (B)", o "compuesto (B)") distinto al componente (A) representado con la fórmula general (1). El componente (B) puede ser un alcohol, un fenol, un haluro de ácido, una amida de ácido, un nitrilo, un anhídrido de ácido, un compuesto de éter, un éster de ácido orgánico, un éster del ácido silícico, un compuesto que incluye un grupo éter y un grupo éster, o similares.
- Los ejemplos del componente (B) incluyen un alcohol tal como etanol, alcohol butílico, alcohol 2-etilhexílico, y 1,3-butanodiol, una fenol tal como fenol, cresol, 2,6-dibutilfenol, 1-naftol, catecol, y 3,5-dibutilcatecol, un algo de ácido tal como cloruro benzoico, dicloruro de ftalato, y cloruro de acetilo, un nitrilo tal como butiramida, fenilamida, diamida del ácido ftálico, acetonitrilo, cianobenceno, y éster del ácido 2-cianobenzoico, un anhídrido de ácido tal como anhídrido ftálico y anhídrido acético, un éter tal como dibutil éter, difenil éter, 1,3-dimetoxi-2,2-diisobutilpropano, y 9,9-dimetoxifluoreno, un éster de ácido orgánico tal como un éster monocarboxílico tal como un éster del ácido benzoico, un éster del ácido isobutírico, y un éster norbornilcarboxílico, un diéster dicarboxílico alifático tal como un diéster malónico, un diéster succínico, un diéster maleico, y un diéster glutárico, y un diéster dicarboxílico alicíclico tal como un diéster cicloalcanodicarboxílico y un diéster cicloalquenodicarboxílico, un éster del ácido silícico tal como tetraetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, tetrafenoxisilano, y metiltrifenoxisilano, un compuesto que incluye un grupo éster y un grupo éter, tal como acetato de cellosolve, benzoato de cellosolve, y un éster p-etoxietilbenzoico, y

similares.

El componente (B) es preferiblemente un diéster malónico (por ejemplo, malonato de dimetilo y malonato de dietilo), un diéster malónico sustituido con hidrocarburo (por ejemplo, diisobutilmalonato de dimetilo, diisobutilmalonato de dietilo, y bencilidenomalonato de dietilo), un diéster maleico (por ejemplo, maleato de dietilo y maleato de di-n-butilo), o un diéster cicloalcanodicarboxílico (por ejemplo, ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dimetilo y diéster 1,1-norbornildicarboxílico). Estos componentes (B) se pueden usar en combinación.

El componente de catalizador sólido (I) puede incluir una polisiloxano (en lo sucesivo en el presente documento se puede denominar "componente (F)"). La estereorregularidad o la cristalinidad del polímero resultante se pueden mejorar, y la producción de un polvo fino se puede reducir usando el polisiloxano. El término "polisiloxano" se refiere a un polímero que incluye una unión de siloxano (-Si-O-) en la cadena principal, y también se denomina "aceite de silicona". El polisiloxano puede ser un polisiloxano similar a una cadena, parcialmente hidrogenado, cíclico, o modificado que es líquido o viscoso a temperatura ambiente, y tiene una viscosidad a 25 °C de 0,02 a 100 cm²/s (de 2 a 10.000 cSt), y preferiblemente de 0,03 a 5 cm²/s (de 3 a 500 cSt).

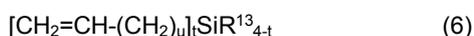
Los ejemplos del polisiloxano similar a una cadena incluyen disiloxanos tales como hexametildisiloxano, hexaetildisiloxano, hexapropildisiloxano, hexafenildisiloxano, 1,3-diviniltetrametildisiloxano, 1,3-diclorotetrametildisiloxano, 1,3-dibromotetrametildisiloxano, clorometilpentametildisiloxano, 1,3-bis(clorometil)tetrametildisiloxano,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

El contenido de titanio, magnesio, el halógeno (átomos de halógeno), y el componente (A) en el componente de catalizador sólido (I) no están limitados en particular. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido (I) es de un 0,1 a un 10 % en peso, preferiblemente de un 0,5 a un 8,0 % en peso, y más preferiblemente de un 1,0 a un 5,0 % en peso. El contenido de magnesio en el componente de catalizador sólido (I) es de un 10 a un 40 % en peso, preferiblemente de un 10 a un 30 % en peso, y más preferiblemente de un 13 a un 25 % en peso. El contenido del halógeno (átomos de halógeno) en el componente de catalizador sólido (I) es de un 20 a un 89 % en peso, preferiblemente de un 30 a un 85 % en peso, y más preferiblemente de un 40 a un 75 % en peso. El contenido del componente (A) (cuando el componente (I) no incluye el compuesto dador de electrones (B)), o el contenido total de componente (A) y el compuesto dador de electrones (B) (cuando el componente (I) incluye el compuesto dador de electrones (B)), en el componente de catalizador sólido (I) es de un 0,5 a un 40 % en peso, preferiblemente de un 1 a un 30 % en peso, y más preferiblemente de un 2 a un 25 % en peso. Cuando el componente (I) incluye el compuesto dador de electrones (B), la proporción del contenido del compuesto dador de electrones (B) con respecto al contenido del componente (A) es de un 0,01 a un 50, preferiblemente de un 0,1 a un 10, y más preferiblemente de un 0,2 a un 5 (en una base molar).

El componente de catalizador sólido (I) puede incluir un reactivo que incluye silicio, fósforo, o un metal (por ejemplo, aluminio) además de los componentes que se han mencionado anteriormente. Los ejemplos del reactivo incluyen un compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-O-C, un compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-N-C, un compuesto de ácido fosfórico que incluye un enlace P-O, un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, trialquilaluminio, cloruro de dialcoxialuminio, dihaluro de alcoxialuminio, y trialcoxialuminio), y un trihaluro de aluminio. Entre estos, un compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-O-C, un compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-N-C, y un compuesto de organoaluminio son preferibles. Cuando el componente de catalizador sólido (I) incluye un reactivo de ese tipo, la actividad polimerización del componente de catalizador sólido resultante, y la estereorregularidad del polímero resultante se puede mejorar.

Los ejemplos y ejemplos específicos del compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-O-C y el compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-N-C incluyen los que se mencionan a continuación en relación con el compuesto de organosilicio representado con la fórmula general (3) y el compuesto de organosilicio representado con la fórmula general (4). Los ejemplos del compuesto de organoaluminio incluyen los que se mencionan a continuación en relación con el compuesto de organoaluminio representado con la fórmula general (2). Estos reactivos se pueden usar solos o en combinación.

El componente de catalizador sólido (I) que incluye el reactivo puede incluir adicionalmente un compuesto de organosilicio representado con la siguiente fórmula general (6) que incluye un grupo alquilo insaturado.



en donde R¹³ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo, un grupo fenilo, un grupo vinilo, o un átomo de halógeno, con la condición de que una pluralidad de R¹³

sean idénticos o diferentes cuando una pluralidad de R^{13} estén presentes, u es un número entero de 0 a 5, y t es un número entero de 1 a 4. En este caso, la actividad de polimerización del componente de catalizador sólido resultante, y la respuesta del hidrógeno se pueden mejorar adicionalmente.

5 La expresión "grupo alquilo insaturado" se refiere a un grupo vinilo o un grupo alqueno. Los ejemplos del compuesto de organosilicio incluyen alquilsilanos que contienen grupo vinilo, alcoxilsilanos que contienen grupo vinilo, cicloalquilsilanos que contienen grupo vinilo, fenilsilanos que contienen grupo vinilo, silanos halogenados que contienen grupo vinilo, alquilsilanos halogenados que contienen grupo vinilo, vinilsilanos que contienen grupo alqueno, alquilsilanos que contienen grupo alqueno, alcoxilsilanos que contienen grupo alqueno, cicloalquilsilanos que contienen grupo alqueno, fenilsilanos que contienen grupo alqueno, silanos halogenados que contienen grupo alqueno, y alquilsilanos halogenados que contienen grupo alqueno. El grupo vinilo está representado con $CH_2=CH-$, y el grupo alqueno está representado con $CH_2=CH-(CH_2)_u-$. Entre estos, los viniltrialquilsilanos, aliltrialquilsilanos, divinildialquilsilanos, dialildialquilsilanos, trivinilalquilsilanos, y trialilalquilsilanos son preferibles, y los alilalquilsilanos, dialildimetilsilano, trialilmetilsilano, di-3-butenildimetilsilano, dialildiclorosilano, y aliltriethylsilano son particularmente preferibles. Estos compuestos de organosilicio que incluyen un grupo alquilo insaturado se pueden usar solos o en combinación.

Método para producir componente de catalizador sólido (I) para copolimerización

El componente de catalizador sólido (I) se produce poniendo en contacto un compuesto de magnesio (C), un compuesto de titanio (D), un compuesto de halógeno opcional distinto al compuesto de titanio, el compuesto (A) representado con la fórmula general (1), y el compuesto (B) representado con la fórmula general (2) entre sí.

20 El compuesto de magnesio (C) (en lo sucesivo en el presente documento se puede denominar "componente (C)") puede ser uno o más compuestos seleccionados de un dihaluro de magnesio, un dialquilmagnesio, un haluro de alquilmagnesio, un dialcoximagnesio, un diariloximagnesio, un haluro de alcoximagnesio, una sal de ácido graso y magnesio, y similares. Entre estos, un dihaluro de magnesio, una mezcla de un dihaluro de magnesio y un dialcoximagnesio, y un dialcoximagnesio son preferibles, y un dialcoximagnesio es particularmente preferible.

25 Los ejemplos del dialcoximagnesio incluyen dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, dibutoximagnesio, etoximatoximagnesio, emoxipropoximagnesio, butoxietoximagnesio, y similares. Estos dialcoximagnesios se pueden producir haciendo reaccionar magnesio metálico con un alcohol en presencia de un halógeno, un compuesto metálico que contiene halógeno, y similares. Estos dialcoximagnesios se pueden usar solos o en combinación.

30 Es preferible usar un dialcoximagnesio granular o en polvo cuando se produce el componente de catalizador sólido usado en relación con una realización de la invención. El dialcoximagnesio puede tener una forma indefinida o una forma esférica. Por ejemplo, cuando se usa un dialcoximagnesio esférico, un polímero en polvo obtenido por polimerización tiene un tamaño de partícula mejor y una distribución del tamaño de partícula estrecha. Esto mejora la capacidad de manipulación del polímero en polvo durante la polimerización, y elimina problemas tales como la obstrucción causada por un polvo fino incluido en el polvo polimérico.

No es necesario que el dialcoximagnesio esférico tenga una forma esférica perfecta, pero puede tener una forma elíptica o una forma similar a una patata. La proporción (l/w) del diámetro del eje mayor l con respecto al diámetro del eje menor w del dialcoximagnesio esférico es 3 o menor, preferiblemente de 1 a 2, y más preferiblemente de 1 a 1,5.

40 El tamaño de partícula medio D50 (es decir, el tamaño de partícula a un 50 % en la distribución del tamaño de partícula de volumen acumulativo) del dialcoximagnesio medido usando un analizador de distribución del tamaño de partícula mediante difracción/dispersión láser es preferiblemente de 1 a 200 μm , y más preferiblemente de 5 a 150 μm . El tamaño de partícula medio del dialcoximagnesio esférico es preferiblemente de 1 a 100 μm , más preferiblemente de 5 a 50 μm , y aún más preferiblemente de 10 a 40 μm . Es preferible que el dialcoximagnesio esférico tenga una distribución del tamaño de partícula estrecha, y que tenga un contenido de polvo fino bajo y un contenido de polvo grueso bajo. Más específicamente, es preferible que el dialcoximagnesio esférico tenga un contenido de partículas que tengan un tamaño de partícula (medido usando un analizador de distribución del tamaño de partícula mediante difracción/dispersión láser) igual o inferior a 5 μm de un 20 % o menos, y más preferiblemente 10 % o menos. Es preferible que el dialcoximagnesio esférico contenido de partículas que tengan un tamaño de partícula igual o superior a 100 μm de un 10 % o menos, y más preferiblemente un 5 % o menos.

50 La distribución del tamaño de partícula $\ln(D90/D10)$ (en la que, D90 es el tamaño de partícula a un 90 % en la distribución del tamaño de partícula de volumen acumulativo, y D10 es el tamaño de partícula a un 10 % en la distribución del tamaño de partícula de volumen acumulativo) del dialcoximagnesio esférico es preferiblemente 3 o inferior, y más preferiblemente 2 o inferior. El dialcoximagnesio esférico se puede producir usando el método que se describe en los documentos JP-A-58-41832, JP-A-62-51633, JP-A-3-74341, JP-A-4-368391, JP-A-8-73388, o similares.

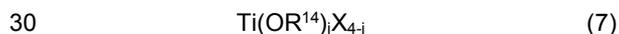
55 El componente (C) se puede usar en forma de una solución de compuesto de magnesio, o se puede usar en forma de una suspensión de compuesto de magnesio. Cuando el componente (C) es sólido, el componente (C) se disuelve en un disolvente que pueda disolver el componente (C) para preparar una solución de compuesto de magnesio, o

suspendido en un disolvente que no pueda disolver el componente (C) para preparar una suspensión de compuesto de magnesio. Cuando el componente (C) es líquido, el componente (C) se puede usar directamente como una solución de compuesto de magnesio, o se puede disolver en un disolvente que pueda disolver el componente (C) para preparar una solución de compuesto de magnesio.

- 5 Los ejemplos de un compuesto que puede disolver el componente sólido (C) incluyen al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un alcohol, un éter, y un éster. Los ejemplos específicos del compuesto que puede disolver el componente sólido (C) incluyen un alcohol que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, 2-etilhexanol, octanol, dodecanol, octadecil alcohol, alcohol oleílico, alcohol bencílico, alcohol feniletílico, alcohol cumílico, alcohol isopropílico, alcohol isopropilbencílico, y etilenglicol, un alcohol que contiene halógeno que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, tal como triclorometanol, tricloroetanol, y triclorohexanol, un éter que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, tales como metil éter, etil éter, isopropil éter, butil éter, amil éter, tetrahidrofurano, etil bencil éter, dibutil éter, anisol, y difenil éter, un éster de ácido metálico tal como tetraetoxititanio, tetra-n-propoxititanio, tetraisopropoxititanio, tetrabutoxititanio, tetrabutoxicirconio, y tetraetoxicirconio, y similares. Entre estos, un alcohol (por ejemplo, etanol, propanol, butanol, y 2-etilhexanol) es preferible, y el 2-etilhexanol es particularmente preferible.

Un disolvente de hidrocarburo saturado o un disolvente de hidrocarburo insaturado que no disuelve un compuesto de magnesio se usa como un medio que no puede disolver el componente (C). El disolvente de hidrocarburo saturado o el disolvente de hidrocarburo insaturado son seguros y tienen una versatilidad industrial elevada. Los ejemplos del disolvente de hidrocarburo saturado o el disolvente de hidrocarburo insaturado incluyen un compuesto de hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene un punto de ebullición de 50 a 200 °C, tal como hexano, heptano, decano, y metilheptano, un compuesto de hidrocarburo alicíclico que tiene un punto de ebullición de 50 a 200 °C, tal como ciclohexano, etilciclohexano, y decahidronaftaleno, y un compuesto de hidrocarburo aromático que tiene un punto de ebullición de 50 a 200 °C, tal como tolueno, xileno, y etilbenceno. Entre estos, un compuesto de hidrocarburo alifático lineal que tiene un punto de ebullición de 50 a 200 °C (por ejemplo, hexano, heptano, y decano), y un compuesto de hidrocarburo aromático que tiene un punto de ebullición de 50 a 200 °C (por ejemplo, tolueno, xileno, y etilbenceno) son preferibles. Estos disolventes se pueden usar ya sea de forma individual o en combinación.

Los ejemplos del compuesto de titanio (D) (en lo sucesivo en el presente documento se puede denominar "componente (D)") incluyen un compuesto de titanio tetravalente representado con la siguiente fórmula general (7).



en donde R^{14} es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^{14} sean idénticos o diferentes cuando una pluralidad de OR^{14} estén presentes, X es un halógeno, con la condición de que una pluralidad de X sean idénticos o diferentes cuando una pluralidad de X estén presentes, y j es un número entero de 0 a 4.

- 35 El compuesto de titanio tetravalente representado con la fórmula general (7) es un compuesto, o dos o más compuestos, seleccionados de un alcoxititanio, un haluro de titanio, y un haluro de alcoxititanio. Los ejemplos específicos del compuesto de titanio tetravalente incluyen tetrahaluros de titanio tales como tetrafluoruro de titanio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, y tetrayoduro de titanio, trihaluros de alcoxititanio tales como tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de propoxititanio, y tricloruro de n-butoxititanio, dihaluros de dialcoxititanio tales como dicloruro de dimetoxititanio, dicloruro de dietoxititanio, dicloruro de dipropoxititanio, y dicloruro de di-n-butoxititanio, y haluros de trialcóxititanio tales como cloruro de trimetoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de tripropoxititanio, y cloruro de tri-n-butoxititanio. Entre estos, los compuestos de titanio que contienen halógeno son preferibles, son más preferibles los tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, y tetrayoduro de titanio, y el tetracloruro de titanio es particularmente preferible. Estos compuestos de titanio se pueden usar solo son una combinación. El compuesto de titanio tetravalente representado con la fórmula general (7) se puede usar en un estado en el que el compuesto de titanio tetravalente se diluye con un compuesto de hidrocarburo, un compuesto de hidrocarburo halogenado, o similares.

Un compuesto de halógeno distinto al componente (D) se puede usar opcionalmente para producir el componente de catalizador sólido (I). Los ejemplos del compuesto de halógeno incluyen un compuesto de silicio que contiene halógeno tetravalente. Los ejemplos específicos del compuesto de halógeno incluyen un tetrahaluro de silano tal como tetraclorosilano (tetracloruro de silicio) y tetrabromosilano, y un silano halogenado que contiene grupo alcoxi tal como metoxitriclorosilano, etoxitriclorosilano, propoxitriclorosilano, n-butoxitriclorosilano, dimetoxidiclorosilano, dietoxidiclorosilano, dipropoxidiclorosilano, di-n-butoxidiclorosilano, trimetoxidiclorosilano, trietoxidiclorosilano, tripropoxidiclorosilano, y tri-n-butoxidiclorosilano.

- 55 El componente (A) usado para producir el componente de catalizador sólido (I) es el mismo que el componente (A) incluido en el componente de catalizador sólido (I), y la descripción del mismo se omite. El compuesto dador de electrones (B) distinto al componente (A) que se usa opcionalmente para producir el componente de catalizador sólido (I) es el mismo que el compuesto dador de electrones (B) que se incluye opcionalmente en el componente de catalizador sólido (I), y la descripción del mismo se omite. Un componente (F) que se usa opcionalmente para

producir el componente de catalizador sólido (I) es el mismo que el componente (F) que se incluye opcionalmente en el componente de catalizador sólido (I), y la descripción del mismo se omite.

El componente de catalizador sólido (I) se puede producir preferiblemente mediante un método que tritura de manera conjunta un compuesto de magnesio sólido que no tiene una reducción de la capacidad, el componente (A), y un haluro de titanio, un método que pone en contacto un compuesto de magnesio que incluye un alcohol o similar, el componente (A), y un haluro de titanio entre sí en presencia de un disolvente de hidrocarburo inerte, un método que pone en contacto un dialcoximagnesio, el componente (A), y un haluro de titanio entre sí en presencia de un disolvente de hidrocarburo inerte, un método que pone en contacto compuesto de magnesio que tiene una reducción de la capacidad, el componente (A), y un haluro de titanio entre sí para precipitar un catalizador sólido, o similares.

Los ejemplos específicos del método para producir el componente de catalizador sólido (I) para copolimerización se describen a continuación. Cuando se implantan los siguientes métodos (1) a (16), el compuesto dador de electrones (B) distinto al componente (A) se puede usar en combinación con el componente (A). El componente (A) y el componente (B) se pueden usar de forma simultánea o de forma sucesiva. Los componentes se pueden poner en contacto entre sí en presencia de un reactivo (por ejemplo, silicio, fósforo, o aluminio) y un tensioactivo.

(1) Un haluro de magnesio se disuelve en un compuesto de alcoxítanio, y un compuesto de organosilicio se pone en contacto con la solución para obtener un producto sólido. El producto sólido se hace reaccionar con un haluro de titanio, y el componente (A) se hace reaccionar con el producto resultante (o el componente (A) y el componente (B) se hacen reaccionar con el producto resultante ya sea de forma simultánea o de forma sucesiva) para producir el componente de catalizador sólido (I). En este caso, el componente (I) se puede someter a polimerización preliminar usando un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organosilicio, y una olefina.

(2) Un haluro de magnesio y un alcohol se hacen reaccionar para obtener una solución homogénea, y un carboxílico anhídrido se pone en contacto con la solución homogénea. Un haluro de titanio, el componente (A), y el componente (B) (opcional) se ponen en contacto con (reaccionan con) la solución para obtener un sólido, y un haluro de titanio se pone en contacto con el sólido para producir el componente de catalizador sólido (I).

(3) Magnesio metálico, cloruro de butilo, y un dialquiléter se hacen reaccionar para sintetizar un compuesto de organomagnesio, y un alcoxítanio se pone en contacto con (reacciona con) el compuesto de organomagnesio para obtener un producto sólido. El componente (A), el componente (B) (opcional), y un haluro de titanio se hacen reaccionar con el producto sólido ya sea de forma simultánea o de forma sucesiva para producir el componente de catalizador sólido (I). En este caso, el componente sólido se puede someter a polimerización preliminar usando un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organosilicio, y una olefina para producir el componente de catalizador sólido (I).

(4) Un compuesto de organomagnesio (por ejemplo, dialquilmagnesio) y un compuesto de organoaluminio se ponen en contacto con (reaccionan con) un alcohol en presencia de un disolvente de hidrocarburo para obtener una solución homogénea, y un compuesto de silicio (por ejemplo, tetracloruro de silicio) se pone en contacto con la solución para obtener un producto sólido. Un haluro de titanio, el componente (A), y el componente (B) (opcional) se ponen en contacto con (reaccionan con) el producto sólido en presencia de un disolvente de hidrocarburo aromático, y el tetracloruro de titanio se pone en contacto con el producto resultante para producir el componente de catalizador sólido (I).

(5) Cloruro de magnesio, un tetraalcoxítanio, y un alcohol graso se ponen en contacto entre sí (reaccionan entre sí) en presencia de un disolvente de hidrocarburo para obtener una solución homogénea, y un haluro de titanio se pone en contacto con la solución. La mezcla a continuación se calienta para precipitar un sólido, y el componente (A) y el componente (B) (opcional) se ponen en contacto con el sólido (ya sea de forma simultánea o de forma sucesiva). La mezcla a continuación se hace reaccionar con un haluro de titanio para producir el componente de catalizador sólido (I). Un tratamiento con el componente (B) se puede añadir opcionalmente.

(6) Un polvo de metal de magnesio, un compuesto de alquilmonohalógeno, e yodo se ponen en contacto entre sí (reaccionan entre sí), y un tetraalcoxítanio, un haluro de ácido, y un alcohol graso se ponen en contacto con (reaccionan con) la mezcla en presencia de un disolvente de hidrocarburo para obtener una solución homogénea. Después de la adición de tetracloruro de titanio a la solución, la mezcla se calienta para precipitar un producto sólido, y el componente (A) y el componente (B) (opcional) se ponen en contacto con el producto sólido (ya sea de forma simultánea o de forma sucesiva). La mezcla a continuación se hace reaccionar con tetracloruro de titanio para producir el componente de catalizador sólido (I).

(7) Un dialcoximagnesio se suspende en un disolvente de hidrocarburo, y se pone en contacto con tetracloruro de titanio. La mezcla se calienta, y se pone en contacto con el componente (A) y el componente (B) (opcional) (ya sea de forma simultánea o de forma sucesiva) para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente de hidrocarburo, y se pone en contacto con tetracloruro de titanio en presencia de un disolvente de hidrocarburo para producir el componente de catalizador sólido (I). En este caso, el componente sólido se puede calentar en presencia o ausencia de un disolvente de hidrocarburo. Un tratamiento con el componente (B) se puede

añadir opcionalmente.

- 5 (8) Un dialcoximagnesio se suspende en un disolvente de hidrocarburo, y se pone en contacto con (reacciona con) un haluro de titanio, el componente (A), y el componente (B) (opcional) para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente orgánico inerte, y se pone en contacto con (reacciona con) un haluro de titanio en presencia de un disolvente de hidrocarburo para producir el componente de catalizador sólido (I). En este caso, el componente sólido de un haluro de titanio se pueden poner en contacto entre sí dos o más veces.
- 10 (9) Un dialcoximagnesio, cloruro de calcio, y un compuesto de silicio que contiene grupo alcoxi se trituran de forma conjunta. El sólido triturado resultante se suspende en un disolvente de hidrocarburo, y se pone en contacto con (reacciona con) un haluro de titanio, el componente (A), y el componente (B) (opcional). Un haluro de titanio se pone en contacto con la mezcla para producir el componente de catalizador sólido (I).
- 15 (10) Un dialcoximagnesio, el componente (A), y el componente (B) (opcional) se suspenden en un disolvente de hidrocarburo, y se pone en contacto con (reacciona con) un haluro de titanio para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente de hidrocarburo, y se pone en contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente de hidrocarburo para producir el componente de catalizador sólido (I),
- (11) Un compuesto de magnesio alifático (por ejemplo, estearato de magnesio) se pone en contacto con (reacciona con) un haluro de titanio, el componente (A), y el componente (B) (opcional). Un haluro de titanio a continuación se pone en contacto con la mezcla para producir el componente de catalizador sólido (I).
- 20 (12) Un dialcoximagnesio se suspende en un disolvente de hidrocarburo, y se pone en contacto con un haluro de titanio. La mezcla se calienta, y se hace reaccionar con el componente (A) y el componente (B) (opcional) (ya sea de forma simultánea o de forma sucesiva) para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente de hidrocarburo, y se pone en contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente de hidrocarburo para producir el componente de catalizador sólido (I), en donde el cloruro de aluminio se añade en la etapa de suspensión/contacto o en la etapa de contacto para reacción. Un tratamiento con el componente (A) se puede añadir opcionalmente.
- 25 (13) Un dialcoximagnesio, alcohol 2-etilhexílico, y dióxido de carbono se ponen en contacto entre sí (reaccionan entre sí) en presencia de un disolvente de hidrocarburo para obtener una solución homogénea. Un haluro de titanio, el componente (A), y el componente (B) (opcional) se ponen en contacto con (reaccionan con) la solución (ya sea de forma simultánea o de forma sucesiva) para obtener un sólido. El sólido se disuelve en tetrahidrofurano, y un producto sólido precipita. Un haluro de titanio se pone en contacto con (reacciona con) el producto sólido
- 30 (opcionalmente dos o más veces) para producir el componente de catalizador sólido (I). Un compuesto de silicio (por ejemplo, tetrabutoxisilano) se puede usar en la etapa de contacto, la etapa de contacto/reacción, o la etapa de disolución.
- (14) Cloruro de magnesio, un compuesto epoxi orgánico, y un compuesto de ácido fosfórico se suspenden en un disolvente de hidrocarburo, y se calienta para obtener una solución homogénea. Un anhídrido carboxílico y un haluro de titanio se ponen en contacto con (reaccionan con) la solución para obtener un producto sólido. El componente (A) y el componente (B) (opcional) se ponen en contacto con (reaccionan con) el producto sólido (ya sea de forma simultánea o de forma sucesiva), y el producto de reacción resultante se lava con un disolvente de hidrocarburo. Un haluro de titanio se pone en contacto con el producto de reacción en presencia de un disolvente de hidrocarburo para producir el componente de catalizador sólido (I),
- 35 (15) Un dialcoximagnesio, un compuesto de titanio, el componente (A), y el componente (B) (opcional) se ponen en contacto entre sí (reaccionan entre sí) en presencia de un disolvente de hidrocarburo, y un compuesto de silicio (por ejemplo, polisiloxano) se pone en contacto con (reacciona con) el producto de reacción resultante. Un haluro de titanio y una sal metálica de un ácido orgánico se ponen en contacto con (reaccionan con) la mezcla de forma secuencial, y un haluro de titanio se pone en contacto con la mezcla para producir el componente de catalizador sólido (I).
- 40 (16) Un dialcoximagnesio, el componente (A), y el componente (B) (opcional) se suspenden en un disolvente de hidrocarburo. La suspensión se calienta, y se pone en contacto con un haluro de silicio. La mezcla se pone en contacto con un haluro de titanio para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente de hidrocarburo, y se pone en contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente de hidrocarburo para producir el componente de catalizador sólido (I). En este caso, el componente sólido se puede calentar en presencia o ausencia de un disolvente de hidrocarburo.
- 50 Para mejorar adicionalmente la actividad de polimerización de olefina y la estereorregularidad del polímero resultante, un haluro de titanio y un disolvente de hidrocarburo se pueden poner en contacto con el componente de catalizador sólido (I) (que se ha lavado) de 20 a 100 °C, y la mezcla se puede calentar para realizar una reacción (reacción secundaria), y se puede lavar con un disolvente orgánico inerte que es líquido a temperatura ambiente cuando se implantan los métodos (1) a (16). La operación que se ha mencionado anteriormente se puede repetir de
- 55 1 a 10 veces.

El componente (I) se puede producir adecuadamente usando cualquiera de los métodos (1) a (16). Para producir el componente (I) es preferible usar el método (1), (3), (4), (5), (7), (8), o (10), y de forma particularmente preferible el método (3), (4), (7), (8), o (10), dado que se puede obtener un componente de catalizador sólido que asegura una estereorregularidad elevada. Es más preferible producir el componente de catalizador sólido (I) por suspensión de un dialcoximagnesio y el componente (A) (o el componente (B)) en un disolvente de hidrocarburo seleccionado de un hidrocarburo lineal, un hidrocarburo alifático ramificado, un hidrocarburo alicíclico, y un hidrocarburo aromático, añadiendo la suspensión a un haluro de titanio para realizar una reacción para obtener un producto sólido, lavando el producto sólido con un disolvente de hidrocarburo, y poniendo el componente (B) (o el componente (A)) en contacto con el producto sólido en presencia de un disolvente de hidrocarburo.

También es preferible poner en contacto el componente de catalizador sólido (I) obtenido con el método que se ha mencionado anteriormente con el compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-O-C, el compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-N-C, el compuesto de organoaluminio (opcional), y el compuesto de organosilicio representado con la fórmula general (6) (opcional), desde el punto de vista de la mejora de la actividad de polimerización del componente de catalizador sólido, y mejorando la respuesta de hidrógeno. El componente de catalizador sólido (I) se pone en contacto con estos compuestos en presencia de un disolvente de hidrocarburo. Después de poner en contacto el componente de catalizador sólido (I) con cada componente, la mezcla se lava suficientemente con un disolvente de hidrocarburo para retirar componentes innecesarios. El componente de catalizador sólido (I) se puede poner en contacto repetidamente con cada compuesto.

Los componentes se ponen en contacto entre sí de -10 a 100 °C, preferiblemente de 0 a 90 °C, y de forma particularmente preferible de 20 a 80 °C. El tiempo de contacto es de 1 minuto a 10 horas, preferiblemente de 10 minutos a 5 horas, y de forma particularmente preferible de 30 minutos a 2 horas. Los componentes se pueden usar en una proporción arbitraria siempre y cuando los efectos ventajosos de la invención no se vean influidos de forma adversa. El compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-O-C, el compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-N-C, y el compuesto de organosilicio representado con la fórmula general (6) normalmente se usan en una cantidad de 0,2 a 20 moles, preferiblemente de 0,5 a 10 moles, y de forma particularmente preferible de 1 a 5 moles, por mol de los átomos de titanio incluidos en el componente de catalizador sólido (I). El compuesto de organoaluminio normalmente se usa en una cantidad de 0,5 a 50 moles, preferiblemente de 1 a 20 moles, y de forma particularmente preferible de 1,5 a 10 moles, por mol de los átomos de titanio incluidos en el componente de catalizador sólido (I).

Es preferible retirar el disolvente del componente de catalizador sólido resultante (I) de modo que la proporción de peso del disolvente con respecto al componente sólido sea 1/3 o inferior, y preferiblemente de 1/6 a 1/20, para obtener un componente sólido en polvo.

La proporción de los componentes usados cuando se produce el componente de catalizador sólido (I) se determina teniendo en cuenta el método de producción. Por ejemplo, el compuesto de haluro de titanio tetravalente (C) se usa en una cantidad de 0,5 a 100 moles, preferiblemente de 0,5 a 50 moles, y más preferiblemente de 1 a 10 moles, basándose en 1 mol del compuesto de magnesio (B). El componente (A) (cuando el componente (I) no incluye el compuesto dador de electrones (B)), o una combinación del componente (A) y el compuesto dador de electrones (B) (cuando el componente (I) incluye el compuesto dador de electrones (B)), se usa en una cantidad de 0,01 a 10 moles, preferiblemente 0,01 a 1 mol, y más preferiblemente de 0,02 a 0,6 moles, basándose en 1 mol del compuesto de magnesio (B). El disolvente se usa en una cantidad de 0,001 a 500 moles, preferiblemente de 0,001 a 100 moles, y más preferiblemente de 0,005 a 10 moles, basándose en 1 mol del compuesto de magnesio (B). El polisiloxano (F) 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, basándose en 1 mol del compuesto de magnesio (B).

Catalizador de copolimerización de copolímero de bloques a base de propileno

Un catalizador de copolimerización de copolímero de bloques a base de propileno (en lo sucesivo en el presente documento se puede denominar "catalizador de copolimerización") usado en relación con una realización de la invención incluye (I) el componente de catalizador sólido (véase anteriormente), (II) un compuesto de organoaluminio (en lo sucesivo en el presente documento se puede denominar "componente (G)" o "compuesto de organoaluminio (G)"), y (III) un compuesto dador de electrones externos (en lo sucesivo en el presente documento se puede denominar "componente (H)" o "compuesto dador de electrones externos (H)"). Obsérvese que el componente (H) puede no usarse cuando el componente de catalizador sólido (I) incluye el compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-O-C, el compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-N-C, o el compuesto de organoaluminio (reactivo), o cuando el componente de catalizador sólido que incluye el reactivo incluye adicionalmente el compuesto de organosilicio representado con la fórmula general (6). De manera específica, el catalizador que incluye el componente de catalizador sólido y el compuesto de organoaluminio presenta una actividad de polimerización excelente, y asegura una respuesta de hidrógeno excelente, incluso cuando el componente (H) no se usa.

El compuesto de organoaluminio (II) no está limitado en particular siempre y cuando el compuesto de organoaluminio (II) sea un compuesto representado con la fórmula general (2). Obsérvese que R³ es preferiblemente un grupo etilo o un grupo isobutilo, Q es preferiblemente un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un átomo de

bromo, un grupo etoxi, o un grupo fenoxi, y p es preferiblemente 2, 2,5, o 3, y de forma particularmente preferible 3.

Los ejemplos específicos del compuesto de organoaluminio incluyen trialkilaluminios tales como trietilaluminio, triisopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, y triisobutilaluminio, haluros de alkilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio y bromuro de dietilaluminio, hidruro de dietilaluminio, y similares. Entre estos, los haluros de alkilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio, y trialkilaluminios tales como trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, y triisobutilaluminio son preferibles, y trietilaluminio y triisobutilaluminio son particularmente preferibles. Estos compuestos de organoaluminio se pueden usar solos o en combinación.

Los ejemplos del compuesto dador de electrones externos (III) usados para producir el catalizador de copolimerización usado en relación con una realización de la invención incluyen un compuesto orgánico que incluye un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno. Los ejemplos del compuesto orgánico que incluye un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno incluyen un alcohol, un fenol, un éter, un éster, una cetona, un haluro de ácido, un aldehído, una amina, una amida, un nitrilo, un isocianato, y un compuesto de organosilicio. El compuesto dador de electrones externos (III) puede ser un compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-O-C, un compuesto de aminosilano que incluye un enlace de Si-N-C, o similares.

Entre estos, un éster tal como benzoato de etilo, p-metoxibenzoato de etilo, p-etoxibenzoato de etilo, p-tolueno de metilo, p-tolueno de etilo, anisato de metilo, y anisato de etilo, un 1,3-diéter, un compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-O-C, y un compuesto de aminosilano que incluye un enlace de Si-N-C son preferibles, y un compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-O-C, un compuesto de aminosilano que incluye un enlace de Si-N-C, y un 1,3-diéter 2-sustituido son particularmente preferibles.

Los ejemplos del compuesto de organosilicio que incluye un enlace de Si-O-C que se puede usar como el compuesto dador de electrones externos (III) incluyen un compuesto de organosilicio representado con la siguiente fórmula general (3).



en donde R^4 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático sustituido, con la condición de que una pluralidad de R^4 sean idénticos o diferentes cuando una pluralidad de R^4 estén presentes, R^5 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^5 sean idénticos o diferentes cuando una pluralidad de R^5 estén presentes, y q es un número entero de 0 a 3.

Los ejemplos del compuesto de aminosilano que incluye un enlace de Si-N-C que se puede usar como el compuesto dador de electrones externos (III) incluyen un compuesto de aminosilano representado con la siguiente fórmula general (4).



en donde R^6 y R^7 son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que R^6 y R^7 sean idénticos o diferentes, y opcionalmente se unan entre sí para formar un anillo, R^8 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 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 arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^8 sean idénticos o diferentes cuando una pluralidad de R^8 estén presentes, y s es un número entero de 1 a 3.

Los ejemplos del compuesto de organosilicio representado con la fórmula general (3) o (4) incluyen fenilalcoxisilanos, alkilalcoxisilanos, fenilalkilalcoxisilanos, cicloalkilalcoxisilanos, alkil(cicloalkil)alcoxisilanos, (alkilamino)alcoxisilanos, alkil(alkilamino)alcoxisilanos, cicloalkil(alkilamino)alcoxisilanos, tetraalcoxisilanos, tetraquis(alkilamino)silanos, alkiltris(alkilamino)silanos, dialkylbis(alkilamino)silanos, trialkyl(alkilamino)silanos, y similares. Los ejemplos específicos del compuesto de organosilicio representado con la fórmula general (3) o (4) incluyen n-propiltrietoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, feniltimetoxisilano, feniltrietoxisilano, t-butiltimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, bis(2-etilhexil)dimetoxisilano, t-butilmetilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano, dicitohexildimetoxisilano, ciclohexilciclopentildimetoxisilano, ciclohexilmetilmetildimetoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, bis(etilamino)metiletilsilano, bis(etilamino)-t-butilmethylsilano,

bis(etilamino)diciclohexilsilano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(metilamino)(metilciclopentilamino)metilsilano, dietilaminotrietoxisilano, bis(ciclohexilamino)dimetoxisilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, bis(perhidroquinolino)dimetoxisilano, etil(isoquinolino)dimetoxisilano, y similares. El compuesto dador de electrones externos (III) puede ser uno o más compuestos seleccionados de n-propiltriethoxisilano, feniltrietoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butiletildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, diisopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitropentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, t-butilmetilbis(etilamino)silano, bis(etilamino)diciclohexilsilano, dicitropentilbis(etilamino)silano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano, dietilaminotrietoxisilano, y similares.

El 1,3-diéter 2-sustituido se selecciona entre un compuesto de diéter representado con la siguiente fórmula general (5).



en donde R^{10} y R^{11} son un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilamino que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo dialquilamino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R^{10} y R^{11} sean idénticos o diferentes, y opcionalmente se unan entre sí para formar un anillo, y R^9 y R^{12} son un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que R^9 y R^{12} sean idénticos o diferentes.

Los ejemplos específicos del 1,3-diéter 2-sustituido incluyen 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno, y similares. Entre estos, 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis(metoximamil)fluoreno, y similares son preferibles. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinación.

Método para copolimerización de propileno y α -olefina

En una realización de la invención, el propileno y una α -olefina se copolimerizan en presencia del catalizador de copolimerización para producir un copolímero de bloques a base de propileno. La α -olefina puede ser al menos una olefina seleccionada de una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono (excluyendo propileno que tiene 3 átomos de carbono). Los ejemplos del α -olefina incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclohexano, y similares. Estas α -olefinas se pueden usar solas o en combinación. Entre estos, etileno y 1-buteno son preferibles, y el etileno es particularmente preferible.

Los ejemplos generales del método de copolimerización incluyen un método de polimerización en suspensión que usa un disolvente de hidrocarburo inerte tal como ciclohexano o heptano, un método de polimerización en masa que usa un disolvente tal como propileno licuado, y un método de polimerización en fase vapor que básicamente no usa un disolvente. Un copolímero de bloques se puede obtener mediante implantación repetidamente de un método de polimerización con una pluralidad de etapas. De acuerdo con la presente invención, se usa una combinación del método de polimerización en masa y el método de polimerización en fase vapor, en donde el método de polimerización en fase vapor es la segunda etapa. En general, un método de polimerización en fase vapor de múltiples etapas se puede usar como el método de copolimerización.

Es preferible homopolimerizar propileno, o copolimerizar propileno y una pequeña cantidad de α -olefina (En particular etileno) en la primera etapa, y copolimerizar propileno y una α -olefina (en particular etileno), o copolimerizar propileno, etileno, y 1-buteno en la segunda etapa. Obsérvese que la primera etapa y la segunda etapa se pueden realizar respectivamente una pluralidad de veces.

Es preferible realizar la polimerización en la primera etapa a la vez que se ajustan la temperatura de la polimerización y el tiempo de polimerización de modo que se obtiene de un 20 a un 90 % en peso del copolímero de bloques a base de propileno. Es preferible introducir propileno y etileno u otra α -olefina en la segunda etapa, y polimerizar los componentes de modo que la proporción de la parte de caucho tal como un caucho de etileno-propileno (EPR) o un copolímero ternario de etileno-propileno-1-buteno sea de un 10 a un 80 % en peso.

La temperatura de polimerización en la primera etapa y en la segunda etapa es de 200 °C o inferior, y preferiblemente 100 °C o inferior. La presión de polimerización en la primera etapa y en la segunda etapa es de 10 MPa o inferior, y preferiblemente 5 MPa inferior. El tiempo de polimerización en cada etapa (el tiempo de permanencia cuando se implanta una polimerización continua) es normalmente de 1 minuto a 5 horas. El método de copolimerización usado en relación con una realización de la invención se puede implantar usando un método de polimerización continua o un método de polimerización discontinua. Cada una de la reacción de polimerización en la primera etapa y la reacción de polimerización en la segunda etapa se puede implantar en una sola etapa o en una

pluralidad de etapas. Cuando la reacción de polimerización en la primera etapa o la reacción de polimerización en la segunda etapa se implanta en una pluralidad de etapas. Cada etapa se puede implantar en condiciones idénticas o en condiciones diferentes. La reacción de polimerización en la segunda etapa es una reacción de polimerización en fase vapor dado que la elución de EPR de las partículas de polipropileno (PP) se puede suprimir.

- 5 Los componentes del catalizador se pueden usar para copolimerización en una proporción arbitraria siempre y cuando los efectos ventajosos de la invención no se alteren. El compuesto de organoaluminio (G) normalmente se usa en una cantidad de 1 a 2000 moles, y preferiblemente de 50 a 1000 moles, por mol de los átomos de titanio incluidos en el componente de catalizador sólido (I). El compuesto dador de electrones externos (H) normalmente se usa en una cantidad de 0,002 a 10 moles, preferiblemente de 0,01 a 2 moles, y de forma particularmente preferible de 0,01 a 0,5 moles, por mol del componente (G). Los componentes pueden poner en contacto entre sí en un orden arbitrario. Es deseable añadir el compuesto de organoaluminio (G) al sistema de polimerización, y poner el componente (I) en contacto con el compuesto de organoaluminio (G).

- 15 Cuando la copolimerización de una olefina usando el catalizador que incluye el componente de catalizador sólido, el compuesto de organoaluminio, y el compuesto dador de electrones externos (en lo sucesivo en el presente documento se puede denominar "polimerización principal"), es deseable realizar una polimerización preliminar antes de la polimerización principal para mejorar adicionalmente la actividad analítica, la estereorregularidad, las propiedades de las partículas del polímero resultante, y similares. Una olefina que se somete a la polimerización principal, o un monómero tal como estireno, se puede usar para la polimerización preliminar.

- 20 Los componentes y el monómero se pueden poner en contacto entre sí de un orden arbitrario cuando se realizará polimerización preliminar. Obsérvese que es preferible añadir el componente (G) al sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de olefina, poner el componente de catalizador sólido (I) en contacto con el componente (G), y a continuación ponerla olefina (por ejemplo, propileno), o una mezcla de propileno y una o más olefinas adicionales, en contacto con la mezcla que se ha mencionado anteriormente.

- 25 Cuando la polimerización preliminar se realiza usando el componente (H), es deseable añadir el componente (G) al sistema de polimerización preliminar que contiene una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de olefina, poner el componente (H) en contacto con el componente (G), poner el componente de catalizador sólido (I) en contacto con la mezcla, y a continuación poner la olefina (por ejemplo, propileno), o una mezcla de propileno y una o más olefinas adicionales, en contacto con la mezcla que se ha mencionado anteriormente.

- 30 Una cantidad grande de caucho se puede incorporar en el copolímero de bloques resultante en condiciones idénticas usando el método de producción según una realización de la invención que usa el catalizador que se ha mencionado anteriormente, y el copolímero de bloques resultante se puede aplicar a una amplia gama de productos. También es posible conseguir una alta sostenibilidad de la polimerización de la parte de caucho, y control de las propiedades de la parte de caucho a través de polimerización de múltiples etapas.

- 35 Copolímero de propileno y α -olefina

- Un copolímero de bloques normalmente es un polímero que incluye segmentos en los que la composición o de dos o más monómeros cambia de forma consecutiva. Específicamente, un copolímero de bloques normalmente es un polímero en el que dos o más cadenas de polímero (segmentos) que se diferencian en la estructura primaria del polímero (por ejemplo, tipo de monómero, tipo de comonómero, composición de comonómero, contenido de comonómero, secuencia de comonómero, y estereorregularidad) se unen dentro de una cadena molecular. Un copolímero de bloques a base de propileno obtenido usando el método según una realización de la invención se caracteriza por que los polímeros que se diferencian en la composición del monómeros se producen mediante polimerización de múltiples etapas, en particular mediante una combinación de un método de polimerización en masa y un método de polimerización en fase vapor, en donde el método de polimerización en fase vapor es la segunda etapa. Específicamente, la parte principal del copolímero de bloques a base de propileno tiene una estructura en la que dos o más polímeros que se diferencian en la composición del monómero estén presentes en cada partícula de polímero en un estado mixto (algunos de los polímeros se unen a través de la cadena de polímero).

- 50 El copolímero de bloques a base de propileno obtenido usando el método según una realización de la invención presenta una rigidez moderada debido a la presencia de polipropileno cristalino, o un copolímero aleatorio a base de polipropileno cristalino que incluye polipropileno cristalino y una pequeña cantidad de α -olefina (por ejemplo, etileno) (PP cristalino o parte de homopolimerización), y presenta una resistencia al impacto excelente debido a la presencia de un copolímero aleatorio (por ejemplo, caucho de etileno-propileno (EPR o parte de caucho)) obtenido mediante polimerización en una segunda etapa. El equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto varía dependiendo de la proporción de PP cristalino y la parte de caucho. El copolímero de bloques a base de propileno obtenido con el método según una realización de la invención incluye la parte de caucho en una proporción elevada ya que la actividad de polimerización (proporción de bloques) de la parte de caucho obtenida mediante polimerización en una segunda etapa es elevada. Dado que una gran cantidad de α -olefina (por ejemplo, etileno) se introduce en el copolímero aleatorio, el copolímero presenta una rigidez relativamente elevada con respecto a la cantidad de la parte

del caucho y el contenido de etileno en la parte cristalina. El copolímero presenta una resistencia al impacto de bala con respecto a un polímero que incluye una parte de caucho idéntica.

Ejemplos

5 La invención se describe adicionalmente a continuación a modo de ejemplos. Obsérvese que los siguientes ejemplos son solamente para fines de ilustración, y la invención no se limita a los siguientes ejemplos. En los ejemplos y en los ejemplos comparativos, la esfericidad de las partículas de dialcoximagnesio, y el contenido de átomos de magnesio, átomos de titanio, átomos de halógeno, y en compuesto dador de electrones internos en el componente de catalizador sólido se midieron como se describe a continuación.

Esfericidad de las partículas de dialcoximagnesio

10 La esfericidad de las partículas de dialcoximagnesio se determina fotografiando las partículas de dialcoximagnesio usando un microscopio de barrido electrónico ("JSM-7500F" fabricado por JEOL Ltd.) con un aumento con el que de 500 a 1000 partículas de dialcoximagnesio se presentaban en una pantalla, tomando muestras de forma aleatoria 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 usando el software de análisis de imagen
15 ("MacView Ver. 4.0" fabricado por MOUNTECH Co., Ltd.), calculando la esfericidad de cada partícula de dialcoximagnesio usando la siguiente expresión, y calculando el valor medio aritmético de la misma.

$$\text{Esfericidad de cada partícula de dialcoximagnesio} = 4\pi rS \div L^2$$

Contenido de átomos de magnesio en el componente de catalizador sólido

20 El componente de catalizador sólido del que se había eliminado completamente el componente disolvente mediante calentamiento (secado) a presión reducida se pesó, y se disolvió en una solución de ácido clorhídrico. Después de la adición de naranja de metilo (indicador) y una solución saturada de cloruro de amonio, la mezcla se neutralizó con amoniaco acuoso, se calentó, se enfrió, y se filtró para retirar para precipitar (hidróxido de titanio). Una cantidad dada del filtrado se aisló de forma preparativa, y se calentó. Después de la adición de un tampón y un indicador mixto de EBT, se hizo una titulación de los átomos de magnesio usando una solución de EDTA para determinar el
25 contenido de átomos de magnesio en el componente de catalizador sólido (método de titulación de EDTA).

Contenido de átomos de titanio en el componente de catalizador sólido

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

30 Contenido de átomos de halógeno en el componente de catalizador sólido

El componente de catalizador sólido de que se había eliminado completamente el componente disolvente mediante calentamiento (secado) a presión reducida se pesó, y se trató con una mezcla de ácido sulfúrico y agua purificada para obtener una solución acuosa. Una cantidad dada de la solución acuosa se aisló de forma preparativa, y se hizo una titulación de los átomos de halógeno con una solución patrón de nitrato de plata usando un dispositivo de
35 titulación automático ("COM-1500" fabricado por Hiranuma Sangyo Co., Ltd.) para determinar el contenido de átomos de halógeno en el componente de catalizador sólido (método de titulación con nitrato de plata).

Contenido de compuesto dador de electrones internos en el componente de catalizador sólido

El contenido de 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 de
40 catalizador sólido se determinó usando un aparato de cromatografía de gases ("GC-14B" fabricado por Shimadzu Corporation) en las siguientes condiciones. El número de moles de cada componente (cada compuesto dador de electrones internos) se calculó a partir de resultados de la medición de cromatografía de gases usando una curva de calibración que se dibujó con antelación usando los resultados de la medición a una concentración conocida.

Condiciones de medición

45 Columna: columna empaquetada (2,6 (diámetro) x 2,1 m, Silicone SE-30 al 10 %, Chromosorb

WAW DMCS 80/100, fabricado por GL Sciences Ltd.)

Detector: detector de ionización a la llama (FID)

Gas vehículo: helio, caudal: 40 ml/min

50 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 de Producción 1

Síntesis de carbonato de 2-etoxietil-1-fenilo

5 50 g de cloroformiato de fenilo y 33 ml de 2-etoxietanol se disolvieron en 300 ml de diclorometano. Después de enfriar la solución a 0 °C usando agua con hielo, se añadieron 48 ml de trietilamina gota a gota a la solución durante 30 minutos. Después de la adición gota a gota, la mezcla se calentó lentamente a temperatura ambiente durante 1 hora, y se hizo reaccionar durante 12 horas. Después de finalizar la reacción, el producto de reacción se purificó mediante separación en columna y destilación para obtener 21 g de un producto.

10 El producto se sometió a análisis de RMN ¹H, y se encontró que los valores del desplazamiento químico de RMN ¹H eran 1,25 (t, 3H), 3,58 (c, 2H), 3,73 (m, 2H), 4,40 (t, 2H), 7,17-7,41 (m, 5H). Por lo tanto se confirmó que el producto era carbonato de 2-etoxietil fenilo. La pureza del carbonato de 2-etoxietil-1-fenilo resultante determinada por GC era de un 96,9 %.

Ejemplo de Producción 2

Síntesis de carbonato de 2-etoxietil-1-etilo

15 54 ml de piridina y 30 g de 2-etoxietanol se disolvieron en 500 ml de diclorometano. Después de enfriar la solución a 0 °C usando agua con hielo, se añadieron 54 g de cloroformiato de etilo gota a gota a la solución durante 30 minutos. Después la adición gota a gota, la mezcla se calentó lentamente a temperatura ambiente durante 1 hora, y se hizo reaccionar durante 16 horas. Después de finalizar la reacción, el producto de reacción se purificó mediante separación en columna y destilación para obtener 53 g de un producto.

20 El producto se sometió a análisis de RMN ¹H, y se encontró que los valores del desplazamiento químico de RMN ¹H eran 1,14 (t, 3H), 1,23 (t, 3H), 3,46 (c, 2H), 3,56-3,62 (m, 2H), 4,12 (c, 2H), 4,18-4,23 (m, 2H). Por lo tanto se confirmó que el producto era carbonato de 2-etoxietil-1-etilo. La pureza del carbonato de 2-etoxietil-1-etilo resultante determinada por GC era de un 98,0 %.

Ejemplo de Producción 3

Síntesis de carbonato de 2-etoxietil-1-metilo

25 Se añadieron 100 g de 2-etoxietanol gota a gota a una mezcla de 700 g de carbonato de dimetilo y 230 g de carbonato potásico a 25 °C en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó durante 16 horas, y se filtró. El filtrado se concentró, y se purificó por destilación al vacío para obtener 74 g de un producto.

30 El producto se sometió a análisis de RMN ¹H, y se encontró que los valores del desplazamiento químico de RMN ¹H eran 1,16 (t, 3H), 3,49 (c, 2H), 3,60-3,63 (m, 2H), 3,74 (s, 3H), 4,22-4,27 (m, 2H). Por lo tanto se confirmó que el producto era carbonato de 2-etoxietil-1-metilo. La pureza del carbonato de 2-etoxietil-1-metilo resultante determinada por GC era de un 99,0 %.

Ejemplo de Producción 4

Síntesis de carbonato de 2-metoxietil-1-metilo

35 Se añadieron 100 g de 2-metoxietanol gota a gota a una mezcla de 830 g de carbonato de dimetilo y 270 g de carbonato potásico a 25 °C en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó durante 16 horas, y se filtró. El filtrado se concentró, y se purificó por destilación al vacío para obtener 61 g de un producto.

40 El producto se sometió a análisis de RMN ¹H, y se encontró que los valores del desplazamiento químico de RMN ¹H eran 3,34 (s, 3H), 3,55-3,60 (m, 2H), 3,74 (s, 3H), 4,22-4,26 (m, 2H). Por lo tanto se confirmó que el producto era carbonato de 2-metoxietil-1-metilo. La pureza del carbonato de 2-metoxietil-1-metilo resultante determinada por GC era de un 99,0 %.

Ejemplo de Producción 5

Síntesis de carbonato de 2-etoxietil-1-(p-metilfenilo)

45 Se añadieron 62,7 g de piridina a una solución de 29 g de 2-etoxietanol en 1000 ml de diclorometano a 0 °C. A continuación se añadieron 45 g de ácido p-tolilclorofórmico gota a gota a la mezcla a 0 °C. Después de agitar la mezcla a 20 °C durante 16 horas, la reacción se terminó añadiendo agua, y la fase orgánica se extrajo con diclorometano. El extracto se lavó con agua salada y una solución acuosa de hidrogenocarbonato sódico, se concentró, y se purificó por destilación al vacío para obtener 41 g de un producto.

50 El producto se sometió a análisis de RMN ¹H, y se encontró que los valores del desplazamiento químico de RMN ¹H eran 1,27 (t, 3H), 2,37 (s, 3H), 3,60 (c, 2H), 3,72-3,76 (m, 2H), 4,38-4,43 (m, 2H), 7,06-7,10 (m, 2H), 7,19 (d, 2H). Por lo tanto se confirmó que el producto era carbonato de 2-etoxietil-1-(p-metilfenilo). La pureza del carbonato de 2-

etoxietil-1-(p-metilfenilo) resultante determinada por GC era de un 98 %.

Ejemplo 1

Síntesis de componente de catalizador sólido (A1)

5 Un matraz (volumen interno: 500 ml) equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había sustituido suficientemente con gas nitrógeno, se cargó con 10 g (87,4 mmol) de dietoximagnesio esférico (esfericidad: 1,10) y 55 ml de tolueno para preparar una suspensión. Después de la adición de 30 ml de tetracloruro de titanio y 3,21 g (15,3 mmol) de carbonato de 2-etoxietil-1-fenilo a la suspensión, la mezcla se calentó a 90 °C. La mezcla se hizo reaccionar a 90 °C durante 90 minutos. Después de finalizar la reacción, el líquido sobrenadante se retiró. Después de la adición de 20 ml de TiCl₄, la mezcla se hizo reaccionar a 100 °C durante 2 horas. Después de finalizar la reacción, el producto de reacción resultante se lavó cuatro veces con 75 ml de tolueno (100 °C). A continuación, la mezcla se lavó seis veces con 75 ml de n-heptano (40 °C) para obtener un componente de catalizador sólido (A1). El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido se midió después de la separación fase sólida-líquida, y se encontró que era de un 3,2 % en peso.

Síntesis de catalizador polimerización (B1)

15 Un autoclave (volumen interno: 2,01) equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había sustituido completamente con gas nitrógeno, se cargó con 2,4 mmoles de trietilaluminio, 0,24 mmoles de dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS), y el componente de catalizador sólido (A1) (0,003 mmoles en una base de átomos de titanio) para preparar un catalizador de copolimerización de etileno-propileno (B1).

Producción de copolímero de bloques a base de propileno

20 Un autoclave equipado con un agitador se cargó con 10,2 mg del catalizador de copolimerización de etileno-propileno (B1), propileno licuado (15 mol) y gas hidrógeno (presión parcial: 0,20 MPa). Después de realizar una polimerización preliminar a 20 °C durante 5 minutos, primera etapa de homopolimerización de propileno (etapa de homopolimerización) se realizó a 70 °C durante 75 minutos. Después de finalizar la homopolimerización, el monómero se purgó a la vez que se disminuía la temperatura del autoclave a temperatura ambiente. El peso de todo el autoclave se midió, y la cantidad de polimerización en la primera etapa se calculó a partir de la diferencia entre el peso medido y el peso medido antes de la polimerización. Se tomaron muestras del polímero en una atmósfera de nitrógeno para medir el MFR. Después de conectar una línea de alimentación de monómero y similar, se alimentaron etileno, propileno, e hidrógeno al autoclave en una proporción molar de 1,0/1,0/0,043. La mezcla se calentó a 70 °C, y se polimerizó a 70 °C durante 1 hora bajo una presión de 1,2 MPa a la vez que se alimentaba etileno, propileno, e hidrógeno en una proporción de 2/2/0,086 (l/min) para obtener un copolímero de bloques a base de propileno.

35 La actividad de copolimerización de bloques a base de propileno (actividad de ICP (copolímero de impacto)) (g-ICP/(g-cat)) y la proporción de polimerización (proporción de bloques) (% en peso de la parte de copolimerización) se midieron como se describe a continuación para evaluar la sostenibilidad de la actividad de polimerización. El MFR del homopolímero, el MFR del ICP, el contenido de EPR (contenido de caucho) (% en peso en el copolímero de bloques a base de propileno, el contenido de etileno (% en peso en el EPR, el contenido de etileno (% en peso en el componente insoluble en xileno, el módulo de flexión (FM) (MPa), y la resistencia al impacto de Izod (KJ/m²) también se midieron. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Actividad de polimerización de ICP

40 La actividad de copolimerización de bloques a base de propileno por gramo del componente de catalizador sólido se calculó con la siguiente expresión. La actividad de copolimerización de bloques a base de propileno (g-ICP/g-catalizador) = $(I (g) - F (g) + J (g)) / \{[masa (g) \text{ de componente de catalizador sólido en catalizador de polimerización de olefina} \times ((G (g) - F (g) - J (g)) / (G (g) - F (g)))\}$

45 Obsérvese que I es la masa (g) del autoclave después de finalizar la copolimerización, F es la masa (g) del autoclave, G es la masa (g) de la autoclave después de haber retirado los monómeros sin reaccionar después finalizar la homopolimerización de PP, y J es la cantidad (g) de polímero retirado después de la homopolimerización.

Proporción de bloques (% en masa)

$$\text{Proporción de bloques (\% en masa)} = \{(I (g) - G (g) + J (g)) / (I (g) - F (g))\} \times 100$$

50 Obsérvese que I es la masa (g) de la autoclave después de finalizar la copolimerización, G es la masa (g) de la autoclave después de haber retirado los monómeros sin reaccionar después finalizar la homopolimerización de PP, y J es la cantidad (g) de polímero retirado después de la homopolimerización homopolimerización, y F es la masa (g) de la autoclave.

Contenido de EPR (contenido soluble en xileno en polímero de ICP)

5 Un matraz equipado con un agitador se cargó con 5,0 g del copolímero (polímero de propileno de ICP) y 250 ml de p-xileno. La temperatura externa se aumentó para que fuera igual o mayor que el punto de ebullición del xileno (aproximadamente 150 °C), y el polímero se disolvió durante 2 horas a la vez que se mantenía el p-xileno contenido en el matraz en el punto de ebullición (de 137 a 138 °C). La solución se enfrió a 23 °C durante 1 hora, y un componente insoluble y un componente soluble se separaron por filtración. Una solución del componente soluble se recogió, y el p-xileno se evaporó por calentamiento (secado) a presión reducida. El peso del residuo se calculó, y la proporción relativa (% en masa) con respecto al polímero (copolímero de bloques a base de propileno) se calculó para determinar el contenido de EPR.

10 Determinación del contenido de etileno en EPR

15 Se tomaron muestras de una pequeña cantidad de EPR (componente soluble en xileno) que se extrajo con xileno cuando se determinaba el contenido de EPR (contenido de soluble en xileno en el polímero de ICP), y se prensó en caliente dándole la forma de una película. El contenido de etileno en el EPR se calculó a partir de la absorbancia medida usando un espectrómetro de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR) ("Avatar" fabricado por Thermo Nicolet) basándose en una curva de calibración dibujada usando una pluralidad de muestras con un contenido de etileno conocido.

Medición de la onda: 720 cm⁻¹ y 1150 cm⁻¹

Grosor de la película: de 0,1 a 0,2 mm

Contenido de etileno en el componente insoluble en xileno

20 Se tomaron muestras de una pequeña cantidad del componente insoluble en xileno obtenida por extracción con xileno, y se prensó en caliente dándole la forma de una película, y el contenido de etileno en el componente insoluble en xileno se calculó de la misma manera que el contenido de etileno en el EPR.

Caudal fundido (MFR) del polímero

25 El caudal fundido (MFR) (índice de flujo en estado fundido) (g/10 min) de homopolipropileno y el polímero de ICP se midió de acuerdo con la norma ASTM D1238 (JIS K 7210).

Módulo de flexión (FM) del polímero

30 El polímero se moldeó para preparar una muestra de ensayo para medición de propiedad de acuerdo con la norma JIS K 7171. La muestra de ensayo se acondicionó en una habitación con temperatura controlada mantenida a 23 °C durante 54 horas o más, y el módulo de flexión (FM) (MPa) se midió usando la muestra de ensayo con la condición de que no se observara un exudado de líquido/polvo en la superficie del mismo. Obsérvese que la muestra de ensayo para medición de propiedad se preparó como se describe a continuación. Un 10 % en peso de IRGANOX 1010 (fabricado por BASF), un 0,10 % en peso de IRGAFOS 168 (fabricado por BASF), y un 0,08 % en peso de estearato de calcio se añadieron al copolímero de etileno-propileno, y la mezcla se amasó y se granuló usando una extrusora 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 de moldeo: 60 °C, temperatura del cilindro: 230 °C), y se moldeó por inyección para preparar la muestra de ensayo para medición de propiedad.

Resistencia al impacto de Izod

40 Un 0,10 % en peso de IRGANOX 1010 (fabricado por BASF), un 0,10 % en peso de IRGAFOS 168 (fabricado por BASF), y un 0,08 % en peso de estearato de calcio se añadieron al copolímero de etileno-propileno, y la mezcla se amasó y se granuló usando una extrusora 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 de moldeo: 60 °C, temperatura del cilindro: 230 °C), y se moldeó por inyección para preparar la muestra de ensayo para medición de propiedad. La muestra de ensayos acondicionó en una habitación con temperatura controlada mantenida a 23 °C durante 144 horas o más, y la resistencia al impacto de Izod de la muestra de ensayo se midió de acuerdo con la norma JIS K 7110 ("Method of Izod Impact Test For Rigid Plastics") usando un comprobador de Izod ("Modelo A-121804405" fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.).

Forma de la muestra de ensayo: norma ISO 180/4A, grosor: 3,2 mm, anchura: 12,7 mm, longitud: 63,5 mm

Forma de la muesca: muesca de tipo A (radio: 0,25 mm) formada usando un troquel equipado con una muesca

50 Temperatura: 23 °C y -30 °C

Velocidad de impacto: 3,5 m/s

Energía del péndulo nominal: 5,5 J (23 °C) y 2,75 J (-30 °C)

Ejemplo 2

Preparación del catalizador de polimerización (B2) y producción de copolímero de bloques a base de propileno

5 Un catalizador de polimerización (B2) se preparó, y la polimerización se realizó (se evaluó) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se usaron 0,24 mmoles de diisopropildimetoxisilano (DIPDMS) en lugar de 0,24 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Síntesis de componente de catalizador sólido (A3)

10 Un componente de catalizador sólido (A3) se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el carbonato de 2-etoxietil-1-etilo obtenido en el Ejemplo de Producción 2 se usó en lugar de carbonato de 2-etoxietil-1-fenilo en una cantidad equimolar. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante era de un 1,6 % en peso.

Preparación del catalizador de polimerización (B3) y producción de copolímero de bloques a base de propileno

15 Un catalizador de polimerización (B3) se preparó, y la polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el componente de catalizador sólido (A3) se usó en lugar del componente de catalizador sólido (A1). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Producción del componente de catalizador sólido (A4)

20 Un matraz de fondo redondo de 500 ml en el que la atmósfera interna se había sustituido suficientemente con nitrógeno, se cargó con 120 ml de n-heptano purificado. Después de la adición de 15 g de cloruro de magnesio anhidro y 106 ml de tetrabutoxititanio, la mezcla se hizo reaccionar a 90 °C durante 1,5 horas para obtener una solución homogénea. La solución se enfrió a 40 °C. Después de la adición de 24 ml de metil hidrógeno polisiloxano (viscosidad: 20 cSt) a la vez que se mantenía la solución a 40 °C, la mezcla se sometió a una reacción de precipitación durante 5 horas. Un producto sólido precipitado se lavó suficientemente con n-heptano purificado. Un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente con nitrógeno, se cargó con 40 g del producto sólido, y se añadió n-heptano purificado al matraz de modo que la concentración del producto sólido fuera de 200 mg/ml. Después de la adición de 12 ml de SiCl₄, la mezcla se hizo reaccionar a 90 °C durante 3 horas. El producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano purificado, y se añadió n-heptano purificado al matraz de modo que la concentración del producto de reacción fuera de 100 mg/ml.

30 Después de la adición de 10 mmol del carbonato de 2-etoxietil-1-fenilo obtenido en el Ejemplo de Producción 1, la mezcla se hizo reaccionar a 70 °C durante 1 hora. El producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano purificado, seguido de la adición de 100 ml de n-heptano purificado. Después de la adición de 20 ml de TiCl₄, la mezcla se hizo reaccionar a 95 °C durante 3 horas. Después de finalizar la reacción, el líquido sobrenadante se retiró. Después de la adición de 20 ml de TiCl₄, la mezcla se hizo reaccionar a 100 °C durante 2 horas. El producto de reacción se lavó suficientemente con n-heptano purificado. El producto resultante sólido se secó a presión reducida para obtener un componente de catalizador sólido en polvo (A4). El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido (A4) fue de un 3,4 % en peso.

Preparación de catalizador de polimerización (B4) y producción de copolímero de bloques a base de propileno

40 Un catalizador de polimerización (B4) se preparó, y la polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el componente de catalizador sólido (A4) se usó en lugar del componente de catalizador sólido (A1). El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido fue de un 2,9 % en peso. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

45 Producción del componente de catalizador sólido (a1)

Un componente de catalizador sólido (a1) se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se usaron 15,3 mmoles de ftalato de dibutilo en lugar de 15,3 mmoles de carbonato de 2-etoxietil-1-fenilo. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue de un 3,7 % en peso.

Preparación de catalizador de polimerización (b1) y producción de copolímero de bloques a base de propileno

Un catalizador de polimerización (b1) se preparó, y la polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el componente de catalizador sólido (a1) se usó en lugar del componente de catalizador sólido (A1). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

5 Ejemplo Comparativo 2

Producción del componente de catalizador sólido (a2)

Un componente de catalizador sólido (a2) se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se usó 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano en lugar de carbonato de 2-etoxietil-1-fenilo en una cantidad equimolar. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue de un 2,5 % en peso.

10 Preparación de catalizador de polimerización (b2) y producción de copolímero de bloques a base de propileno

Un catalizador de polimerización (b2) se preparó, y la polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el componente de catalizador sólido (a2) se usó en lugar del componente de catalizador sólido (A1). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

15 Producción del componente de catalizador sólido (A5)

Un componente de catalizador sólido (A5) se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el carbonato de 2-etoxietil-1-metilo obtenido en el Ejemplo de Producción 3 se usó en lugar del carbonato de 2-etoxietil-1-fenilo en una cantidad equimolar. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue de un 1,7 % en peso.

20 Preparación de catalizador de polimerización y producción de copolímero de bloques a base de propileno

Un catalizador de polimerización (B5) se preparó, y la polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el componente de catalizador sólido (A5) se usó en lugar del componente de catalizador sólido (A1). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

25 Producción del componente de catalizador sólido (A6)

Un componente de catalizador sólido (A6) se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el carbonato de 2-metoxietil-1-metilo obtenido en el Ejemplo de Producción 4 se usó en lugar de carbonato de 2-etoxietil-1-fenilo en una cantidad equimolar. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue de un 1,5 % en peso.

30 Preparación de catalizador de polimerización (B6) y producción de copolímero de bloques a base de propileno

Un catalizador de polimerización (B6) se preparó, y la polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el componente de catalizador sólido (A6) se usó en lugar del componente de catalizador sólido (A1). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

35 Producción del componente de catalizador sólido (A7)

Un componente de catalizador sólido (A7) se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque 2-etoxietil-1-(p-metilfenil) carbonato obtenido en el Ejemplo de Producción 5 se usó en lugar de carbonato de 2-etoxietil-1-fenilo en una cantidad equimolar. El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido resultante fue de un 2,7 % en peso.

40 Preparación de catalizador de polimerización (B7) y producción de copolímero de bloques a base de propileno

Un catalizador de polimerización (B7) se preparó, y la polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el componente de catalizador sólido (A7) se usó en lugar del componente de catalizador sólido (A1). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8

45 Producción del componente de catalizador sólido (A8)

Un matraz (volumen interno: 200 ml) equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado

5 suficientemente con gas nitrógeno, se cargó con 5,6 g del componente de catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 1 y 70 ml de heptano para preparar una suspensión. La suspensión se calentó a 30 °C. Se añadieron secuencialmente 6 mmoles de divinildimetilsilano, 18 mmoles de trietilaluminio, y 6 mmoles de dicitopentildimetoxisilano a la suspensión con agitación. Después de la adición de 15 ml de heptano, la mezcla se hizo reaccionar a 30 °C durante 2 horas. Después de finalizar la reacción, el líquido sobrenadante se retiró por decantación. El componente sólido contenido en el matraz se lavó tres veces con 150 ml de heptano (30 °C) para obtener un componente de catalizador sólido (A8). El contenido de titanio en el componente de catalizador sólido fue de un 2,0 % en peso.

Preparación de catalizador de polimerización (B8) y producción de copolímero de bloques a base de propileno

10 Un catalizador de polimerización (B8) se preparó, y la polimerización se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el componente de catalizador sólido (A8) se usó en lugar del componente de catalizador sólido (A1), y no se añadieron 0,24 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS). De forma específica, el catalizador de polimerización incluía el componente de catalizador sólido (A8) y trietilaluminio. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

15 Ejemplo 9

Síntesis de componente de catalizador sólido (A9)

20 Un matraz (volumen interno: 500 ml) equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente con gas nitrógeno, se cargó con 10 g (87,4 mmol) de dietoximagnesio, 55 ml de tolueno, 30 ml de tetracloruro de titanio, y 3,8 g (15,3 mmol) de diisobutilmalonato de dietilo. La mezcla se calentó a 100 °C. A continuación la mezcla se reaccionó a 100 °C durante 90 minutos. Después de finalizar la reacción, el producto de reacción resultante se lavó cuatro veces con 75 ml de tolueno (100 °C). Después de la adición de 100 ml de una solución de tetracloruro de titanio en tolueno al 10 % en volumen y 2,64 mmoles de carbonato de 2-etoxietil-1-
25 metilo, la mezcla se calentó a 100 °C, y reaccionó durante 15 minutos con agitación. Después de finalizar la reacción, el producto resultante se lavó una vez con tolueno (100 °C). Después de repetir esta operación dos veces, la mezcla se lavó seis veces con 75 ml de n-heptano (40 °C) para obtener un componente de catalizador sólido (A9). El componente de catalizador sólido (A9) se sometió a una separación de sólido-líquido, y el contenido de titanio, el contenido de diisobutilmalonato de dietilo, y el contenido de carbonato de 2-etoxietil-1-metilo en el sólido se midieron, y se encontró que eran de un 1,7 % en peso, un 7,7 % en peso, y un 3,7 % en peso, respectivamente.

Preparación de catalizador de polimerización (B9) y producción de copolímero de bloques a base de propileno

30 Un catalizador de polimerización (B9) se preparó, y la polimerización se realizó (se evaluó) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el componente de catalizador sólido (A9) se usó en lugar del componente de catalizador sólido (A1). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 10

Síntesis de componente de catalizador sólido (A10)

35 Un matraz (volumen interno: 500 ml) equipado con un agitador en el que la atmósfera interna se había reemplazado suficientemente con gas nitrógeno, se cargó con 10 g (87,4 mmoles) de dietoximagnesio, 55 ml de tolueno, 30 ml de tetracloruro de titanio, y 15,3 mmoles de bencilidenmalonato de dietilo, y 2,2 mmoles de carbonato de 2-etoxietil p-
40 metilfenilo. La mezcla se calentó a 100 °C. A continuación la mezcla reaccionó a 100 °C durante 90 minutos. Después de finalizar la reacción, el producto de reacción resultante se lavó cuatro veces con 75 ml de tolueno (100 °C). Después de la adición de 100 ml de una solución de tetracloruro de titanio en tolueno al 10 % en volumen, la mezcla se calentó a 100 °C, y reaccionó durante 15 minutos con agitación. Después de finalizar la reacción, el producto resultante se lavó una vez con tolueno (100 °C). Después de repetir esta operación dos veces, la mezcla se lavó seis veces con 75 ml de n-heptano (40 °C) para obtener un componente de catalizador sólido (A10). El
45 componente de catalizador sólido (A10) se sometió a una separación de sólido-líquido, y el contenido de titanio, el contenido de bencilidenmalonato de dietilo, y el contenido de carbonato de 2-etoxietil p-metilfenilo en el sólido se midieron, y se encontró que eran de un 2,2 % en peso, un 9,2 % en peso, y un 3,1 % en peso, respectivamente.

Preparación de catalizador de polimerización (B10) y producción de copolímero de bloques a base de propileno

50 Un catalizador de polimerización (B10) se preparó, y la polimerización se realizó (se evaluó) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el componente de catalizador sólido (A10) se usó en lugar del componente de catalizador sólido (A1). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 11

Preparación de catalizador de polimerización (B11) y producción de copolímero de bloques a base de propileno

Un catalizador de polimerización (B11) se preparó, y la polimerización se realizó (se evaluó) de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto porque se usaron 0,24 mmoles de diisopropildimetoxisilano (DIPDMS) en lugar de

0,24 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 12

Preparación de catalizador de polimerización

5 Un catalizador de polimerización (B12) se preparó, y la polimerización se realizó (se evaluó) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque se usaron 0,24 mmoles de dietilaminotrietoxisilano (DEATES) en lugar de 0,24 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 3

10 Un catalizador de polimerización (b3) se preparó, y la polimerización se realizó (se evaluó) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el componente de catalizador sólido (a1) producido en el Ejemplo Comparativo 1 se usó en lugar del componente de catalizador sólido (A1), y se usaron 0,24 mmoles de dietilaminotrietoxisilano (DEATES) en lugar de 0,24 mmoles de dicitopentildimetoxisilano (DCPDMS). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 13

Producción de copolímero de bloques a base de propileno

15 Después de realizar la copolimerización de bloques de la misma manera que en el Ejemplo 3, el gas monomérico se purgó, y el peso total se midió para determinar la cantidad de copolímero de etileno-propileno producido en la segunda etapa. Después de conectar la línea de monómero, se añadieron 10 g de 1-buteno. Después de alimentar etileno, propileno, e hidrógeno al autoclave en una proporción molar de 2,0/1,0/0,086, la mezcla se calentó a 70 °C.
20 Después de ajustar la presión interna a 1,2 MPa, la mezcla se polimerizó a 70 °C durante 20 minutos bajo una presión de 1,2 MPa a la vez que se alimentaba etileno, propileno, e hidrógeno en una proporción de 2/1/0,086 (l/min) para obtener un copolímero de bloques a base de propileno. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 14

Producción de copolímero de bloques a base de propileno

25 Una reacción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el catalizador de polimerización (B3) preparado en el Ejemplo 3 se usó en lugar del catalizador de polimerización (B1), y el tiempo de la polimerización en la segunda etapa se cambió de 1 hora a 2 horas. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 15

Producción de copolímero de bloques a base de propileno

30 Una reacción se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto porque el catalizador de polimerización (B3) preparado en el Ejemplo 3 se usó en lugar del catalizador de polimerización (B1), y la polimerización de ICP que se describe a continuación se realizó después de finalizar la homopolimerización. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Polimerización de ICP

35 Después de finalizar la homopolimerización, el monómero se purgó a la vez que se reducía la temperatura de la autoclave a temperatura ambiente. El peso de todo el autoclave se emitió, y la cantidad de polimerización en la primera etapa se calculó a partir de la diferencia entre el peso medido y el peso medido antes de la polimerización. Se tomaron muestras del polímero en una atmósfera de nitrógeno para medir el MFR. Después de conectar una línea de alimentación de monómero y similar, etileno, propileno, e hidrógeno se alimentaron al autoclave en una proporción molar de 1,0/1,0/0,043. La mezcla se calentó a 70 °C, se polimerizó a 70 °C durante 30 minutos bajo una
40 presión de 1,2 MPa a la vez que se alimentaba etileno, propileno, e hidrógeno en una proporción de 2/1/0,086 (l/min), y a continuación se polimerizó a 70 °C durante 30 minutos bajo una presión de 1,2 MPa a la vez que se alimentaba etileno, propileno, e hidrógeno en una proporción de 2/1/0,04 (l/min) para obtener un copolímero de bloques a base de propileno.

TABLA 1

	Actividad de polimerización de ICP (g-ICP/g-cat)	MFR de polipropileno (g/10 min)	MFR de polímero de ICP (g/10 min)	Proporción de bloques (% en peso)	Contenido de EPR (% en peso)	Contenido de etileno en EPR (% en peso)	Contenido de etileno en componente insoluble en xileno (% en peso)	Contenido de etileno en EPR/contenido de etileno total	FM (MPa)	Resistencia al impacto de Izod (23 °C) (kJ/m ²)	Resistencia al impacto de Izod (-30 °C) (kJ/m ²)
Ejemplo 1	56400	17	3,8	28,5	25,5	42,1	5,7	0,72	1180	NB	7,4
Ejemplo 2	65800	35	5,1	29,6	26,8	41,6	5,4	0,74	1190	NB	7,7
Ejemplo 3	56100	15	3,1	30	25,5	40,8	6,8	0,67	1210	NB	7,4
Ejemplo 4	46000	18	4,3	27,6	24,6	41	5,4	0,71	1220	NB	6,7
Ejemplo Comparativo 1	74200	33	13	19,1	14,5	39,6	4,6	0,59	1110	11,5	4,9
Ejemplo Comparativo 2	24400	80	34	12	10,5	47	3,2	0,63	1250	7,9	3,3
Ejemplo 5	49300	28	7,5	27,8	24,3	40,2	5,3	0,71	1200	NB	6,6
Ejemplo 6	45800	21	5	29	26	41,2	5,1	0,74	1100	NB	10,5
Ejemplo 7	53100	31	5,2	30,1	26,8	40,5	5,8	0,72	1100	NB	10,1
Ejemplo 8	64100	45	6,4	30,5	26,5	40,7	5,5	0,73	1150	NB	9,5
Ejemplo 9	3080	19	4	28,5	24,9	41,1	5,2	0,73	1160	NB	8,9
Ejemplo 10	41200	14	3,7	27,9	24	39,6	5,7	0,69	1150	NB	10,2
Ejemplo 11	39100	37	7,4	28,6	25,7	40,4	6,7	0,68	1130	NB	10,4
Ejemplo 12	25100	250	48	22,4	19,7	47,8	6,4	0,65	1330	12,5	4,9
Ejemplo Comparativo 3	60400	150	40	14,8	13,8	47,7	5,5	0,58	1180	8,5	4,2
Ejemplo 13	63500	18	4	37,5	33,1	40,5	6,7	0,75	1100	NB	8,5
Ejemplo 14	71300	15	2,1	46,2	37,6	40,7	8,8	0,73	930	NB	12,8
Ejemplo 15	60500	20	2,8	37,2	33,0	41	6,9	0,75	1050	NB	10,5

NB: No se produjo rotura.

Contenido de etileno en EPR/contenido de etileno total = contenido de EPR x contenido de etileno en EPR/(contenido de EPR x contenido de etileno en EPR + (100 - contenido de EPR) x contenido de etileno en componente insoluble en xileno)

5 Como es evidente a partir de los resultados que se muestran en la Tabla 1, los catalizadores de polimerización de olefina respectivamente preparados usando los componentes de catalizador sólido obtenidos en los Ejemplos 1 a 15 consiguieron una actividad de copolimerización en la segunda etapa elevada cuando se implantaba copolimerización de múltiples etapas, en particular una combinación de un método de polimerización en masa y un método de polimerización en fase vapor, en donde el método de polimerización en fase vapor se realizaba en la segunda etapa. Un gran cantidad de etileno se introdujo en el copolímero de bloques de propileno-etileno, y se consiguió una sostenibilidad excelente de polimerización de olefina durante la copolimerización. Dado que los catalizadores de polimerización de olefina conseguían una capacidad de copolimerización del copolímero de impacto (ICP) excelente, el copolímero resultante presentaba una proporción de bloques elevada. Además, el etileno se introdujo de manera eficaz en la parte de caucho, y se consiguió un buen equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto. Tal como es evidente a partir de los resultados que se muestran en la Tabla 1, el componente de catalizador sólido producido sin usar el componente (compuesto) (A) consiguió una sostenibilidad escasa de la actividad de polimerización de olefina, y el etileno se introdujo en el copolímero aleatorio en una baja proporción durante la polimerización en la segunda etapa, aunque el rendimiento total del copolímero de bloques de propileno-etileno era elevado cuando se implantaba una copolimerización de múltiples etapas. Por lo tanto, la actividad de copolimerización en la segunda etapa (proporción de bloques), y el contenido de la parte de caucho (EPR) en el copolímero resultante fueron bajos. El contenido de etileno en la parte de caucho (EPR) con respecto al contenido de etileno total en el copolímero fue bajo, y el equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto fue escaso.

10

15

20 Por lo tanto las realizaciones de la invención proporcionan un método para producir un copolímero de bloques a base de propileno que puede conseguir una polimerización que asegura una capacidad de producción de caucho copolimérico excelente, y puede producir un copolímero de bloques a base de propileno que presenta rigidez resistencia al impacto de una manera bien equilibrada.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un copolímero de bloques a base de propileno que comprende copolimerizar propileno y una α -olefina en presencia de un catalizador de copolimerización que comprende:

5 (I) un componente de catalizador sólido que comprende titanio, magnesio, un halógeno, y un compuesto representado con una fórmula general (1),



10 en donde R^1 y R^2 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 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 sustituido con halógeno que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno 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 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático sustituido con halógeno que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina con un átomo de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina con un átomo de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono que termina con un átomo de carbono, o un grupo hidrocarburo que contiene silicio que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, con la condición de que R^1 y R^2 sean idénticos o diferentes, el grupo hidrocarburo que contiene átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina con un grupo C=N, el grupo hidrocarburo que contiene átomo de oxígeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina con un grupo carbonilo, y el grupo hidrocarburo que contiene fósforo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono excluye un grupo que termina con un grupo C=P, y Z es un grupo de unión que incluye un átomo de carbono o una cadena de carbono;

(II) un compuesto de organoaluminio representado con una fórmula general (2),



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

(III) un compuesto dador de electrones externos;

35 en donde el método de copolimerización es una combinación de un método de polimerización en masa y un método de polimerización en fase vapor, en donde el método de polimerización en fase vapor es la segunda etapa.

2. El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno según la reivindicación 1, en donde el compuesto dador de electrones externos (III) es un compuesto, o dos o más compuestos, seleccionados de un compuesto de organosilicio representado con una fórmula general (3) y un compuesto de aminosilano representado con una fórmula general (4),



45 en donde R^4 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático sustituido, con la condición de que una pluralidad de R^4 sean idénticos o diferentes cuando una pluralidad de R^4 estén presentes, R^5 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático sustituido que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, con la condición de que una pluralidad de R^5 sean idénticos o diferentes cuando una pluralidad de R^5 estén presentes, y q es un número entero de 0 a 3,



en donde R^6 y R^7 son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos

