

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 078**

51 Int. Cl.:

**C08F 297/06** (2006.01)

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 210/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2015 PCT/JP2015/072958**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16031600**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2015 E 15836727 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 3187518**

54 Título: **Método de fabricación de copolímero de bloques de propileno**

30 Prioridad:

**26.08.2014 JP 2014171860**

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

**14.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**IMAI, MASAFUMI;  
SUGANO, TOSHIHIKO;  
UOZUMI, TOSHIYA y  
HAGA, YUTA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 704 078 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de copolímero de bloques de propileno

La presente invención se refiere a un método para producir un copolímero de bloques a base de propileno.

5 Una olefina (por ejemplo, propileno) se polimeriza comúnmente usando un catalizador de polimerización de olefinas. En particular, se usa ampliamente un copolímero de bloques a base de propileno producido usando un catalizador de polimerización de olefinas ya que la rigidez y la resistencia al impacto se logran de una manera bien equilibrada.

En particular, se usa un copolímero de bloques de propileno-etileno para una amplia gama de aplicaciones, ya que el 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.

10 Un copolímero de bloques de propileno-etileno es una mezcla de un componente polimérico que incluye principalmente propileno, y un componente copolimérico aleatorio obtenido por la copolimerización de propileno y etileno, y normalmente se produce al efectuar una polimerización secuencial en las condiciones que corresponden a cada componente para mezclar los componentes dentro del recipiente de reacción.

15 Se utiliza ampliamente, por ejemplo, un copolímero de bloques a base de propileno que se obtiene al realizar una primera etapa que efectúa la homopolimerización del propileno, o copolimerización aleatoria de propileno y una pequeña cantidad de etileno, y al realizar una segunda etapa que efectúa la copolimerización de propileno y etileno, o propileno y otra  $\alpha$ -olefina. El copolímero de bloques a base de propileno resultante se puede fundir, conformar (moldear) usando una máquina de conformación (moldeo), una máquina de estiramiento, o similar, y usar para una variedad de aplicaciones (por ejemplo, partes de automóviles, partes de electrodomésticos, recipientes, y láminas).

20 Un componente catalítico sólido que incluye magnesio, titanio, un compuesto donador de electrones, y un átomo de halógeno como componentes esenciales se conoce como un componente del catalizador de polimerización de olefinas que se usa para producir un copolímero de bloques a base de propileno. Se han propuesto varios catalizadores de polimerización de olefinas que incluyen el componente catalítico sólido, un compuesto de organoaluminio, y un compuesto de organosilicio.

25 La tecnología que produce un copolímero de bloques a base de propileno se requiere para producir polipropileno que presente una alta estereoregularidad, que afecte la rigidez, con el fin de obtener un copolímero de bloques a base de propileno que presente rigidez y resistencia al impacto de manera equilibrada, lograr una alta actividad de copolimerización en la segunda etapa para mejorar la resistencia al impacto, lograr una alta aleatoriedad con respecto a la distribución de etileno y similares en el copolímero, y garantizar un excelente control de la polimerización a través de una alta sostenibilidad de la polimerización.

30 El copolímero de bloques de propileno-etileno se usa ampliamente para producir parachoques de automóviles y similares, mediante moldeo por inyección. Por lo tanto, se ha buscado una tecnología para producir un copolímero de bloques de propileno-etileno que tenga un índice de fluidez en masa fundida mejorado (MFR) con el fin de mejorar la productividad del procedimiento de moldeo por inyección.

35 El MFR de un copolímero de bloques de propileno-etileno se determina exclusivamente por el MFR del componente polimérico de propileno, el MFR del componente copolimérico aleatorio de propileno-etileno, y el contenido del componente copolimérico aleatorio en el copolímero de bloque. Es necesario ajustar el MFR del componente copolimérico aleatorio y el contenido del componente copolimérico aleatorio para que sea igual o mayor que los valores específicos con el fin de mejorar la resistencia al impacto del copolímero de bloques de propileno-etileno. Dado que se desea que la mayor parte del etileno incluido en el copolímero de bloques de propileno-etileno se incorpore en el copolímero aleatorio, y que la cantidad de polietileno cristalino sea pequeña, se ha buscado una tecnología que garantice que se logre una actividad de polimerización relativamente alta al formarse un copolímero aleatorio de propileno-etileno (parte de caucho) (en comparación con la actividad de polimerización cuando se forma polipropileno), y se introduzca el etileno eficazmente en el copolímero aleatorio, y se ha buscado un catalizador de polimerización de olefinas y similares que muestren una actividad de copolimerización aleatoria relativamente alta.

40 Se ha requerido que un copolímero de bloques de propileno-etileno que se usa para producir parachoques de automóviles y similares presente una resistencia al impacto mejorada (particularmente una resistencia al impacto mejorada a baja temperatura). La resistencia al impacto a baja temperatura depende de la temperatura de fragilidad del componente copolimérico aleatorio. Dado que la temperatura de fragilidad aumenta cuando el contenido de propileno en el componente copolimérico aleatorio es demasiado alto, y la resistencia al impacto a baja temperatura se vuelve suficiente, es deseable disminuir la temperatura de fragilidad del componente copolimérico aleatorio, aumentando el contenido de etileno en el componente copolimérico aleatorio.

50 En la actualidad, el copolímero de bloques de propileno-etileno se produce principalmente utilizando un procedimiento en fase gaseosa. En particular, se considera ventajoso un procedimiento en fase gaseosa que elimina el calor de polimerización utilizando el calor latente del propileno licuado, ya que se puede lograr un alto rendimiento de la eliminación de calor utilizando equipos a pequeña escala.

Se ha propuesto un método para producir un copolímero de bloques de propileno-etileno usando un método de fase gaseosa, en el que un componente polimérico (a) que incluye principalmente propileno se produce en la primera etapa de polimerización, y un componente copolimérico aleatorio de propileno-etileno (b) se produce en la segunda etapa de polimerización (véase anteriormente).

5 Sin embargo, de acuerdo con este método, cuando la distribución del tiempo de residencia de las partículas poliméricas que han sido obtenidas en la primera etapa de polimerización y sometidas a la segunda etapa de polimerización es amplia, se puede ensuciar el reactor utilizado para la segunda etapa de polimerización, o se puede disminuir la resistencia al impacto del copolímero de bloques (producto).

10 Se considera que este problema se produce puesto que la actividad de las partículas poliméricas que se someten a la segunda etapa de polimerización varía en gran medida debido a la amplia distribución del tiempo de residencia, y a que la cantidad de partículas que producen el componente copolimérico aleatorio en la segunda etapa de polimerización aumenta en gran medida. Por lo tanto, es necesario utilizar un método de producción que garantice que se logre una alta actividad de polimerización durante la copolimerización aleatoria, que el tiempo de residencia sea corto, y que la distribución del tiempo de residencia sea estrecha.

15 Dado que el polipropileno se produce normalmente utilizando hidrógeno que sufre una reacción de transferencia de cadena como modificador del peso molecular, es necesario usar hidrógeno a una alta concentración con el fin de producir polipropileno que tenga un MFR más alto (es decir, un peso molecular más bajo).

20 Por lo tanto, cuando se produce polipropileno con un alto MFR empleando un procedimiento en fase gaseosa que utiliza el calor latente del propileno licuado, existe una tendencia a que la concentración de hidrógeno en el gas de propileno sin reaccionar aumente, y el punto de rocío del propileno disminuya, ya que el hidrógeno se utiliza a una alta concentración. Como resultado, la productividad disminuye debido a la eliminación del calor de polimerización. Cuando se produce un componente copolimérico aleatorio que tiene un alto contenido de comonomero usando un comonomero que tiene un punto de rocío bajo (por ejemplo, etileno), la concentración de comonomero en el gas sin reaccionar aumenta ya que el comonomero se usa a una alta concentración, y el rendimiento de eliminación de calor en el sistema de reciclaje se vuelve insuficiente.

25 Específicamente, cuando se produce un copolímero de bloques de propileno-etileno que tiene un alto MFR y un alto contenido de etileno, en la primera etapa de polimerización se produce fácilmente una insuficiente eliminación de calor o una disminución de la productividad debido a la alta concentración de hidrógeno, y en la segunda etapa de polimerización se produce fácilmente una insuficiente eliminación de calor o una disminución de la productividad debido a una alta concentración de etileno. Con el fin de resolver estos problemas, es deseable que el polipropileno que tiene un alto MFR pueda producirse a una concentración de hidrógeno más baja, y que se pueda producir un componente copolimérico aleatorio que tenga un alto contenido de etileno a una concentración más baja de etileno.

Se han propuesto varios catalizadores de polimerización que resuelven los problemas anteriores.

35 Se han propuesto, por ejemplo, un método que mejora la respuesta del hidrógeno utilizando un haluro de aluminio cuando produce un catalizador sólido (véase el Documento de patente 1), un método que utiliza un componente de organoaluminio y un componente de organocinc en combinación como un promotor (véase el Documento de patente 2), un método que utiliza un compuesto de organosilicio que incluye un grupo amino (véase el Documento de patente 3), y similares, como un método para producir polipropileno con un alto MFR.

40 Se han propuesto, un método que utiliza un compuesto de titanio que incluye un enlace Ti-N (véase el Documento de patente 4), un método que utiliza un compuesto de organosilicio y un hidrocarburo saturado durante la polimerización de segunda etapa (véase el Documento de patente 5), y similares, como un método que resuelve el problema con respecto a la copolimerización de etileno.

45 Se han propuesto, un método para producir un copolímero de bloques de propileno-etileno, en el que se agrega un compuesto que contiene oxígeno o similar que es gaseoso en un estado normal cuando se efectúa la polimerización de segunda etapa, con el fin de suprimir la adhesión entre las partículas poliméricas y la adherencia de las partículas poliméricas a la pared interna del reactor (véase, por ejemplo, el Documento de patente 6).

50 El Documento de patente 7 describe un procedimiento para producir un copolímero de bloques de propileno, que comprende las etapas de formar un componente polimérico (1) que tenga una viscosidad intrínseca,  $[\eta]_1$ , de 1,0 dl/g o inferior, y copolimerizar propileno con una olefina distinta de propileno en presencia del componente polimérico (1), formando, por lo tanto, un componente polimérico (2) que contenga de 10 a 90 % en peso de unidad de propileno.

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

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

Documento de patente 3: JP-A-8-3215

Documento de patente 4: JP-A-6-228223

Documento de patente 5: JP-A-9-87329

Documento de patente 6: JP-A-61-69822

Documento de patente 7: JP-A-2010-168546

5 Sin embargo, los métodos anteriores tienen problemas porque es difícil mantener la actividad de polimerización durante la segunda o posterior etapa de copolimerización, y es imposible producir de manera estable un copolímero a base de propileno que presente excelente resistencia al impacto, excelente rigidez, excelente resistencia al calor, y similares.

10 En vista de la situación anterior, un objeto de la invención es proporcionar un método para producir un copolímero de bloques a base de propileno que garantice que se pueda obtener una excelente actividad de polimerización cuando se homopolimeriza propileno, o copolimeriza propileno y etileno, o propileno y una  $\alpha$ -olefina distinta de etileno, y que se pueda producir convenientemente un copolímero de bloques a base de propileno que presente una excelente estereoregularidad, excelente rigidez, y excelente resistencia al impacto con un alto rendimiento.

15 Los autores de la presente invención han realizado estudios exhaustivos para resolver el problema técnico descrito antes. Como resultado, los autores de la presente invención han descubierto que el problema descrito antes se puede resolver produciendo un copolímero de bloques a base de propileno, al poner en contacto un catalizador de polimerización de olefinas con propileno, o propileno y una  $\alpha$ -olefina, y al poner en contacto un compuesto donador de electrones con el producto resultante, el catalizador de polimerización de olefinas que incluye un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, un compuesto de organoaluminio específico, y un compuesto donador de electrones externo específico, el componente catalítico sólido que incluye titanio, magnesio, un halógeno, y un compuesto donador de electrones interno. Este hallazgo ha llevado a la consecución de la invención.

20 Específicamente, un aspecto de la invención proporciona el siguiente método para producir un copolímero de bloques a base de propileno.

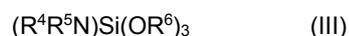
25 (1) Un método para producir un copolímero de bloques a base de propileno, que incluye poner en contacto un catalizador de polimerización de olefinas con propileno, o propileno y una  $\alpha$ -olefina distinta de propileno, y poner en contacto un compuesto donador de electrones (IV), que es un compuesto orgánico que incluye un átomo de oxígeno, con el producto resultante, incluyendo el catalizador de polimerización de olefinas un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas que incluye titanio, magnesio, un halógeno, y un compuesto donador de electrones interno, un compuesto de organoaluminio representado por una Fórmula general (I), y un compuesto donador de electrones externo representado por una Fórmula general (II) o un compuesto donador de electrones externo representado por una Fórmula general (III),



35 en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,  $p$  es un número real de acuerdo con  $0 < p \leq 3$ , siempre que una pluralidad de  $R^1$  sea o bien idéntica o bien diferente entre sí cuando esté presente una pluralidad de  $R^1$ , y  $Q$  es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, siempre que una pluralidad de  $Q$  sea o bien idéntica o bien diferente entre sí, cuando una pluralidad de  $Q$  está presente,



40 en la que  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alquenilo lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene un átomo de nitrógeno que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, que está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, y  $R^3$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alquenilo lineal o ramificado 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, o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^3$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí,



50 en la que  $R^4$  y  $R^5$  son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 carbonos átomos, 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 hidrocarburo aromático 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 está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, siempre que

5  $R^4$  y  $R^5$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí, y estén unidos opcionalmente entre sí para formar un anillo, y  $R^6$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^6$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

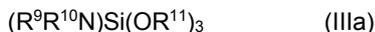
(2) El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno de acuerdo con (1), en el que el compuesto donador de electrones (IV) es un alcohol.

10 (3) El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno de acuerdo con (1) o (2), en el que el compuesto donador de electrones (IV) es metanol o etanol.

15 (4) El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (3), en el que el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II) es un compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (IIa), o el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (III) es un compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (IIIa),



20 en la que  $R^7$  es un átomo de hidrógeno, 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 alilo, un grupo alqueno lineal 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 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 que contiene átomo de nitrógeno, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, que está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y  $R^8$  es 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 alilo, un grupo alqueno lineal 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 cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^8$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí,



30 en la que  $R^9$  y  $R^{10}$  son un átomo de hidrógeno, 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 alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 carbonos átomos, 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 que contiene átomo de nitrógeno, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, que está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, siempre que  $R^9$  y  $R^{10}$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí, y estén unidos entre sí opcionalmente para formar un anillo, y  $R^{11}$  es 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 alilo, un grupo alqueno lineal 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 cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^{11}$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

45 (5) El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (3), en el que el compuesto donador de electrones externo (II) es uno o más compuestos seleccionados de isopropiltrimetoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano n-propiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, y feniltrimetoxisilano.

(6) El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (3), en el que el compuesto donador de electrones externo (III) es uno o más compuestos seleccionados de dietilaminotrimetoxisilano, dietilaminotrimetilmetoxisilano, dimetilaminotrimetoxisilano, y dimetilaminotrimetoxisilano.

50 De acuerdo con un aspecto de la invención, dado que un copolímero de bloques a base de propileno se produce usando un catalizador de polimerización de olefinas específico por medio de etapas específicas, es posible lograr una excelente actividad de polimerización cuando se homopolimeriza propileno, o copolimeriza propileno y una olefina adicional, lograr una alta sostenibilidad de la polimerización durante la copolimerización aleatoria, y controlar fácilmente el contenido de un copolímero aleatorio (parte de caucho) en el copolímero de bloques resultante.

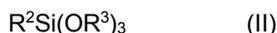
55 Dado que el copolímero de bloques a base de propileno resultante incluye un homopolímero de propileno (parte de homopolimerización) o un copolímero aleatorio de propileno cristalino que incluye una cantidad específica de propileno y una  $\alpha$ -olefina adicional, el copolímero de bloques a base de propileno presenta una excelente estereoregularidad y

una rigidez moderada. Dado que el copolímero de bloques a base de propileno tiene un alto contenido de  $\alpha$ -olefina y un alto contenido de copolímero aleatorio de propileno- $\alpha$ -olefina (parte de caucho), el copolímero de bloques a base de propileno presenta una excelente resistencia al impacto. Específicamente, es posible producir convenientemente un copolímero de bloques a base de propileno que presente rigidez, resistencia al impacto, y similares de una manera bien equilibrada, con alto rendimiento.

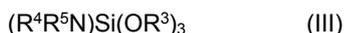
Un método para producir un copolímero de bloques a base de propileno (en lo sucesivo se puede denominar "método de producción") de acuerdo con una realización de la invención incluye poner en contacto un catalizador de polimerización de olefinas con propileno, o con propileno y una  $\alpha$ -olefina diferente del propileno, y poner en contacto un compuesto donador de electrones (IV), que es un compuesto orgánico que incluye un átomo de oxígeno, con el producto resultante, incluyendo el catalizador de polimerización de olefinas un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas que incluye titanio, magnesio, un halógeno, y un compuesto donador de electrones interno, un compuesto de organoaluminio representado por la siguiente Fórmula general (I), y un compuesto donador de electrones externo representado por la siguiente Fórmula general (II) o un compuesto donador de electrones externo representado por la siguiente Fórmula general (III),



en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,  $p$  es un número real de acuerdo con  $0 < p \leq 3$ , siempre que una pluralidad de  $R^1$  sea o bien idéntica o bien diferente entre sí, cuando esté presente una pluralidad de  $R^1$ , y  $Q$  es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, siempre que una pluralidad de  $Q$  sea o bien idéntica o bien diferente entre sí, cuando una pluralidad de  $Q$  está presente,



en la que  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático 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 está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, y  $R^3$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^3$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí,



en la que  $R^4$  y  $R^5$  son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 carbonos átomos, 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 hidrocarburo aromático 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 está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, siempre que  $R^4$  y  $R^5$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí, y estén unidos entre sí opcionalmente para formar un anillo, y  $R^3$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^3$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

El catalizador de polimerización de olefinas utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, incluye el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas (en lo sucesivo se puede denominar apropiadamente "componente catalítico sólido") que incluye titanio, magnesio, un halógeno, y un compuesto donador de electrones interno.

El halógeno que se incluye en el componente catalítico sólido utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención puede ser uno o más halógenos seleccionados de flúor, cloro, bromo y yodo. El halógeno es preferiblemente uno o más halógenos seleccionados de cloro, bromo, y yodo, y más preferiblemente cloro o yodo.

El compuesto donador de electrones interno que se incluye en el componente catalítico sólido usado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención puede ser uno o más compuestos seleccionados de un alcohol, fenol y un derivado del mismo, 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 de ácido silícico, un compuesto que incluye un grupo éter y un grupo éster, un compuesto de éster de ácido carbónico que incluye un grupo éter, un

aldehído, un cetona, y similares.

Los ejemplos específicos del compuesto donador de electrones interno incluyen un alcohol tal como etanol, alcohol butílico, alcohol 2-etilhexílico, y 1,4-butanodiol, fenol y un derivado del mismo tal como fenol, cresol, 2,6-dibutilfenol, 1-naftol, catecol, y 3,5-dibutilcatecol, un haluro de ácido tal como cloruro benzoico, dicloruro ftálico, y cloruro de acetilo, un nitrilo tal como butiramida, fenilamida, diamida de 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 de ácido monocarboxílico tal como un éster de ácido benzoico, un éster de ácido isobutírico, y un éster norbornilcarboxílico, un diéster de ácido dicarboxílico aromático tal como un diéster de ácido ftálico y un diéster de ácido naftalendicarboxílico, un diéster de ácido dicarboxílico alifático tal como un diéster de ácido malónico, un diéster de ácido succínico, un diéster de ácido maleico y un diéster de ácido glutárico, y un diéster de ácido dicarboxílico alicíclico tal como un diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico y un diéster de ácido cicloalquenodicarboxílico, un éster de ácido silícico tal como un tetraetoxisilano, diclopentildimetoxisilano, 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 de ácido p-etoxietilbenzoico, un compuesto de éster de ácido carbónico que incluye un grupo éter, tal como el carbonato de (2-etoxietil)metilo y el carbonato de (2-etoxietil)metilo, y similares.

El compuesto donador de electrones interno puede ser un diéster de ácido carboxílico sustituido o un diéster de ácido cicloalcadienilcarboxílico sustituido.

Los ejemplos del diéster de ácido carboxílico sustituido incluyen un diéster de ácido carboxílico sustituido con halógeno en el que un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno tal como un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, o un átomo de yodo, un diéster de ácido carboxílico sustituido con alquilo en el que un átomo de hidrógeno está sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un diéster de ácido carboxílico sustituido con haluro de alquilo en el que un átomo de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y similares.

Los ejemplos del diéster de ácido cicloalcadienilcarboxílico sustituido incluyen un diéster de ácido cicloalcadienilcarboxílico sustituido en el que algunos de los átomos de hidrógeno incluidos en el diéster de ácido cicloalcadienilcarboxílico están sustituidos con un grupo alquilo o similares, y similares.

El compuesto donador de electrones interno es preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de un diéster de ácido ftálico tal como ftalato de dietilo y ftalato de dibutilo, un diéster de ácido malónico tal como malonato de dimetilo y malonato de dietilo, un diéster de ácido malónico sustituido con hidrocarburo tal como dimetil diisobutilmalonato, dietil diisobutilmalonato, y dietilbencilidenmalonato, un diéster de ácido maleico como el maleato de dietilo y el maleato de di-n-butilo, un compuesto de éster de ácido carbónico que incluye un grupo éter, tal como el carbonato de (2-etoxietil)metilo y carbonato de (2-etoxietil)metilo, un diéster de ácido cicloalcanodicarboxílico tal como dimetil-ciclohexano-1,2-dicarboxilato y un diéster de ácido 1,1-norbornildicarboxílico, y un 1,3-diéster tal como 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano y 9,9-bis(metoximetil)fluoreno.

El componente catalítico sólido usado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención puede incluir un polisiloxano.

Cuando el componente catalítico sólido incluye un polisiloxano, es posible mejorar la estereoregularidad o la cristalinidad del copolímero de bloques a base de propileno resultante, y reducir la cantidad de polvo fino en el copolímero de bloques a base de propileno resultante.

Un polisiloxano es un polímero que incluye un enlace de siloxano (-Si-O-) en la cadena principal, y que 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 cm<sup>2</sup>/s (de 2 a 10.000 cSt), y preferiblemente de 0,03 a 5 cm<sup>2</sup>/s (de 3 a 500 cSt).

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

Entre estos, se prefieren el decametilciclopentasiloxano y el dimetilpolisiloxano, siendo más preferido el decametilciclopentasiloxano.

El contenido de titanio, magnesio, el átomo de halógeno, y el compuesto donador de electrones interno en el

componente catalítico sólido utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención no está particularmente limitado.

El contenido de titanio (átomos de titanio) en el componente catalítico sólido es preferiblemente de 0,1 a 10 % en masa, más preferiblemente de 0,5 a 8,0 % en masa, y aún más preferiblemente de 1,0 a 5,0 % en masa.

- 5 El contenido de magnesio (átomos de magnesio) en el componente catalítico sólido es preferiblemente de 10 a 40 % en masa, más preferiblemente de 10 a 30 % en masa, y aún más preferiblemente de 13 a 25 % en masa.

El contenido del átomo de halógeno en el componente catalítico sólido es preferiblemente de 20 a 89 % en masa, más preferiblemente de 30 a 85 % en masa, y aún más preferiblemente de 40 a 75 % en masa.

- 10 El contenido del compuesto donador de electrones interno en el componente catalítico sólido es preferiblemente de 0,5 a 40 % en masa, más preferiblemente de 1 a 30 % en masa, y aún más preferiblemente de 2 a 25 % en masa.

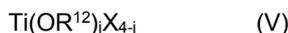
El componente catalítico sólido utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención puede incluir además un reactivo que incluye silicio, fósforo, o un metal (por ejemplo, aluminio) además de los componentes anteriores.

- 15 Los ejemplos del reactivo incluyen un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-N-C, un compuesto de ácido fosfórico que incluye un enlace P-O, un compuesto de organoaluminio (por ejemplo, trialkilaluminio, cloruro de dialcoxialuminio, dihaluro de alcoxialuminio, y trialkoxialuminio), y un trihaluro de aluminio. Entre estos, son preferidos un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, un compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-N-C, y un compuesto de organoaluminio.

- 20 Cuando el componente catalítico sólido incluye un reactivo de este tipo, es posible mejorar fácilmente la actividad de polimerización y la estereoregularidad cuando se polimeriza propileno, o propileno y una olefina adicional.

El componente catalítico sólido utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención se puede producir poniendo en contacto entre sí, por ejemplo, un compuesto de titanio, un compuesto de magnesio, un compuesto de halógeno opcional (excluyendo un compuesto de titanio cuando el compuesto de titanio es un compuesto de haluro de titanio), con el compuesto donador de electrones interno.

- 25 Los ejemplos del compuesto de titanio incluyen un compuesto de titanio tetravalente representado por la siguiente Fórmula general (V).



- 30 en la que R<sup>12</sup> es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, siempre que una pluralidad de R<sup>12</sup> sea o bien idéntica o bien diferente entre sí, cuando una pluralidad de OR<sup>12</sup> esté presente, X es un átomo de halógeno, siempre que una pluralidad de X sea o bien idéntica o bien diferente entre sí, cuando una pluralidad de X está presente, y j es un número entero de 0 a 4.

El compuesto de titanio tetravalente representado por la Fórmula general (V) es uno o más compuestos seleccionados de un alcoxititanio, un haluro de titanio, y un haluro de alcoxititanio.

- 35 Los ejemplos específicos del compuesto de titanio tetravalente incluyen un tetrahaluro de titanio tal como tetrafluoruro de titanio, tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, y tetrayoduro de titanio, un trihaluro de alcoxititanio tal como tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de propoxititanio, y tricloruro de n-butoxititanio, un dihaluro de dialcoxititanio tal como dicloruro de dimetoxititanio, dicloruro de dietoxititanio, dicloruro de dipropoxititanio, y dicloruro de di-n-butoxititanio, y un haluro de trialkoxititanio tal como cloruro de trimetoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de tripropoxititanio y cloruro de tri-n-butoxititano.

- 40 Entre estos, se prefiere un compuesto de titanio que contiene halógeno, un tetrahaluro de titanio tal como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, siendo más preferido el tetrayoduro de titanio, y particularmente preferido el tetracloruro de titanio. Estos compuestos de titanio se pueden usar ya sea solos o en combinación. El compuesto de titanio tetravalente representado por la Fórmula general (V) 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.

- 45 Los ejemplos del compuesto de magnesio utilizado para producir el componente catalítico sólido incluyen uno o más compuestos de magnesio seleccionados entre un dihaluro de magnesio, un dialquilmagnesio, un haluro de alquilmagnesio, un dialcoximagnesio, un diariloximagnesio, un haluro de alcoximagnesio, una sal de magnesio de ácido graso, y similares. Entre éstos, son preferidos un dihaluro de magnesio, una mezcla de un dihaluro de magnesio y un dialcoximagnesio, siendo más preferido un dialcoximagnesio, y particularmente preferido un dialcoximagnesio.

Los ejemplos del dialcoximagnesio incluyen uno o más compuestos seleccionados entre dimetoximagnesio, dietoximagnesio, dipropoximagnesio, dibutoximagnesio, etoximetoximagnesio, etoxipropoximagnesio, butoxietoximagnesio, y similares. Estos dialcoximagnesios se pueden preparar haciendo reaccionar metal de

magnesio con un alcohol en presencia de un halógeno, un compuesto metálico que contiene halógeno, o similares.

Es preferible que el compuesto de magnesio que se usa para producir el componente catalítico sólido sea en forma de gránulos o en polvo. El compuesto de magnesio puede tener una forma indefinida o una forma esférica.

5 Por ejemplo, cuando se utiliza un dialcoximagnesio esférico, un polvo de polímero obtenido por polimerización tiene una mejor forma de partícula y una distribución estrecha del tamaño de partícula. Esto hace posible mejorar la capacidad de manejo del polvo de polímero durante la polimerización, y reducir o suprimir fácilmente la aparición de un problema tal como la obstrucción causada por un polvo fino incluido en el polvo de polímero.

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

El tamaño medio de partícula del dialcoximagnesio es preferiblemente de 1 a 200  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 5 a 150  $\mu\text{m}$ . Cuando el dialcoximagnesio tiene una forma esférica, el tamaño medio de partícula del dialcoximagnesio es preferiblemente de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 5 a 50  $\mu\text{m}$ , y aún más preferiblemente de 10 a 40  $\mu\text{m}$ .

15 Se prefiere que el dialcoximagnesio tenga una distribución estrecha del tamaño de partícula, y tenga un bajo contenido de polvo fino y un bajo contenido de polvo grueso. Más específicamente, se prefiere que el dialcoximagnesio incluya partículas con un tamaño de partícula (medido con un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción láser en dispersión) igual a o menor que 5  $\mu\text{m}$ , en una relación del 20 % o inferior, y más preferiblemente del 10 % o inferior. Se prefiere que el dialcoximagnesio incluya partículas que tengan un tamaño de partícula igual a o mayor que 20 100  $\mu\text{m}$ , en una proporción del 10 % o inferior, y más preferiblemente del 5% o inferior.

La distribución del tamaño de partícula  $\ln(D_{90}/D_{10})$  (donde,  $D_{90}$  es el tamaño de partícula al 90 % en la distribución del tamaño de partícula del volumen acumulado, y  $D_{10}$  es el tamaño de partícula al 10 % en la distribución del tamaño de partícula del volumen acumulado) del dialcoximagnesio es preferiblemente de 3 o inferior, y más preferiblemente de 2 o inferior.

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

30 Cabe resaltar que la expresión "tamaño medio de partícula" utilizada en la presente memoria en relación con el dialcoximagnesio se refiere al tamaño medio de partícula  $D_{50}$  (es decir, el tamaño de partícula al 50 % en la distribución de tamaño de partícula de volumen acumulado) medido usando un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción láser en dispersión. La expresión "tamaño medio de partícula  $D_{10}$ " utilizada en la presente memoria se refiere al tamaño de partícula al 10 % en la distribución de tamaño de partícula de volumen acumulado, medido usando un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción láser en dispersión, y la expresión "tamaño medio de partícula  $D_{90}$ " utilizada en la presente memoria se refiere al tamaño de partícula al 90 % en la distribución de tamaño de partícula de volumen acumulado, medido utilizando un analizador de distribución de tamaño 35 de partícula por difracción láser en dispersión.

El compuesto de magnesio incluido en el componente catalítico sólido usado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención se puede usar en estado sólido, o se puede usar en forma de una disolución o una suspensión que incluye el compuesto de magnesio.

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

45 Cuando el compuesto de magnesio es líquido, el compuesto de magnesio se puede usar directamente como una disolución que incluye el compuesto de magnesio, o se puede disolver en un disolvente que puede disolver el compuesto de magnesio para preparar una disolución que incluye el compuesto de magnesio.

Los ejemplos del disolvente que puede disolver el compuesto sólido de magnesio incluyen uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en un alcohol, un éter, y un éster.

50 Los ejemplos específicos del disolvente que puede disolver el compuesto sólido de magnesio incluyen un alcohol que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, 2-etilhexanol, octanol, dodecanol, alcohol octadecílico, 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 tricloroohexanol; un éter que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, tal como metil éter, etil éter, isopropil éter, butil éter, amil éter, tetrahydrofurano, etil bencil éter, dibutil éter, anisol y difenil éter; un éster de ácido metálico tal como tetraetoxititanio, tetra-n-propoxititanio, tetrakispropoxititanio, 55 tetrabutoxititanio, tetrahexoxititanio, tetrabutoxicirconio, y tetraetoxicirconio; y similares. Entre estos, es preferido un

alcohol tal como etanol, propanol, butanol, y 2-etilhexanol, siendo particularmente preferido el 2-etilhexanol.

Los ejemplos del disolvente que no puede disolver el compuesto sólido de magnesio incluyen un disolvente hidrocarbonado saturado y un disolvente hidrocarbonado insaturado.

5 El disolvente hidrocarbonado saturado y el disolvente hidrocarbonado insaturado son seguros y tienen una gran versatilidad industrial. Los ejemplos del disolvente hidrocarbonado saturado y el disolvente hidrocarbonado insaturado incluyen uno o más compuestos seleccionados de 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, un compuesto de hidrocarburo aromático que tiene un punto de ebullición de 50 a 200 °C, tal como tolueno, xileno, y etilbenceno, y similares. El disolvente hidrocarbonado saturado y el disolvente hidrocarbonado insaturado son preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de un compuesto de hidrocarburo alifático lineal que tiene un punto de ebullición de 50 a 200 °C, tal como hexano, heptano, y decano, y un compuesto de hidrocarburo aromático que tiene un punto de ebullición de 50 a 200 °C, tal como tolueno, xileno, y etilbenceno.

15 El componente catalítico sólido se puede producir opcionalmente usando un compuesto de halógeno (excluyendo un compuesto de haluro de titanio, cuando el compuesto de titanio es un compuesto de haluro de titanio).

Los ejemplos del compuesto de halógeno incluyen un compuesto de silicio que contiene halógeno tetravalente.

20 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 un grupo alcoxi tal como metoxitriclorosilano, etoxitriclorosilano, propoxitriclorosilano, n-butoxitriclorosilano, dimetoxidiclorosilano, dietoxidiclorosilano, dipropoxidiclorosilano, di-n-butoxidiclorosilano, trimetoxidiclorosilano, trietoxidiclorosilano, tripropoxidiclorosilano, y tri-n-butoxidiclorosilano.

Los ejemplos del compuesto donador de electrones interno usado para producir el componente catalítico sólido incluyen los anteriormente mencionados.

25 Cuando el componente catalítico sólido incluye un polisiloxano, los ejemplos del polisiloxano usado para producir el componente catalítico sólido incluyen los anteriormente mencionados.

30 El componente catalítico sólido utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención se puede producir usando un método que copulveriza un compuesto sólido de magnesio que no tiene capacidad reductora, el compuesto donador de electrones interno, y un haluro de titanio, un método que pone en contacto entre sí un compuesto de haluro de magnesio que incluye un alcohol o similar, el compuesto donador de electrones interno, y un haluro de titanio, en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte, un método que pone en contacto entre sí un dialcoximagnesio, el compuesto donador de electrones interno, y un haluro de titanio, en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte, un método que pone en contacto entre sí un compuesto de magnesio que tiene una capacidad reductora, el compuesto donador de electrones interno, y un haluro de titanio para precipitar un catalizador sólido, o similar.

35 Los ejemplos específicos del método para producir el componente catalítico sólido se enumeran a continuación (véase (1) a (16)).

Cuando se implementan los métodos (1) a (16), se pueden usar en combinación dos o más compuestos donadores de electrones internos. En este caso, los dos o más compuestos donadores de electrones internos se pueden usar para una sola reacción, o se pueden usar sucesivamente.

40 Cuando se implementan los métodos (1) a (16), los componentes se pueden poner en contacto unos con otros en presencia de un reactivo (por ejemplo, silicio, fósforo, o aluminio) y un tensioactivo.

45 (1) Un haluro de magnesio se disuelve en un compuesto de alcoxititanio, y un compuesto de organosilicio se pone en contacto con la disolución para obtener un producto sólido. El producto sólido se hace reaccionar con un haluro de titanio y el compuesto donador de electrones interno se hace reaccionar con el producto resultante (simultánea o sucesivamente) para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.

(2) Un haluro de magnesio y un alcohol se hacen reaccionar para obtener una disolución homogénea, y un anhídrido carboxílico se pone en contacto con la disolución homogénea. Un haluro de titanio y el compuesto donador de electrones interno se hacen reaccionar con la disolución para obtener un sólido, y un haluro de titanio se pone en contacto con el sólido para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.

50 (3) El magnesio metálico, el cloruro de butilo, y un dialquil éter se hacen reaccionar para sintetizar un compuesto de organomagnesio, y un alcoxititanio se hace reaccionar con el compuesto de organomagnesio para obtener un producto sólido. El compuesto donador de electrones interno y un haluro de titanio se hacen reaccionar simultánea o sucesivamente con el producto sólido para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.

(4) Un compuesto de organomagnesio tal como un dialquilmagnesio y un compuesto de organoaluminio se hacen

- reaccionar con un alcohol en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una disolución homogénea, y un compuesto de silicio tal como tetracloruro de silicio se pone en contacto con la disolución para obtener un producto sólido. Un haluro de titanio y el compuesto donador de electrones interno se hacen reaccionar con el producto sólido en presencia de un disolvente hidrocarbonado aromático, y el tetracloruro de titanio se pone en contacto con el producto resultante para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.
- 5
- (5) El cloruro de magnesio, un tetraalcoxítitanio y un alcohol graso se hacen reaccionar en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una solución homogénea, y un haluro de titanio se pone en contacto con la disolución. La mezcla se calienta luego para precipitar un sólido, y el compuesto donador de electrones interno se pone en contacto con el sólido (ya sea simultánea o sucesivamente). La mezcla se hace reaccionar luego con un haluro de titanio para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.
- 10
- En este caso, se puede agregar un tratamiento que usa un compuesto donador de electrones interno que difiere del compuesto donador de electrones interno anteriormente mencionado.
- (6) Se hacen reaccionar un polvo metálico de magnesio, un compuesto de alquilmonohalógeno, y yodo, y se hace reaccionar un tetraalcoxítitanio, un haluro de ácido, y un alcohol graso con la mezcla en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una disolución homogénea. Después de la adición de tetracloruro de titanio a la disolución, la mezcla se calienta para precipitar un sólido, y el compuesto donador de electrones interno se pone en contacto con el sólido (ya sea simultánea o sucesivamente). La mezcla se hace reaccionar luego con tetracloruro de titanio para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.
- 15
- (7) Un dialcoximagnesio se suspende en un disolvente hidrocarbonado y se pone en contacto con tetracloruro de titanio. La mezcla se calienta, y se pone en contacto con el compuesto donador de electrones interno (ya sea simultánea o sucesivamente) para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente hidrocarbonado y se pone en contacto con tetracloruro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.
- 20
- En este caso, el componente sólido se puede calentar en presencia o ausencia de un disolvente hidrocarbonado. Se puede agregar un tratamiento que usa un compuesto donador de electrones interno que difiere del compuesto donador de electrones interno anteriormente mencionado.
- 25
- (8) Un dialcoximagnesio se suspende en un disolvente hidrocarbonado, y se pone en contacto con un haluro de titanio y el compuesto donador de electrones interno para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente orgánico inerte, y se pone en contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.
- 30
- En este caso, el componente sólido y un haluro de titanio se pueden poner en contacto entre sí dos o más veces.
- (9) Se copulverizan un dialcoximagnesio, cloruro de calcio, y un compuesto de silicio que contiene un grupo alcoxi. El sólido pulverizado se suspende en un disolvente hidrocarbonado, y se hace reaccionar con un haluro de titanio y el compuesto donador de electrones interno. Se pone en contacto un haluro de titanio con la mezcla para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.
- 35
- (10) Un dialcoximagnesio y el compuesto donador de electrones interno se suspenden en un disolvente hidrocarbonado, y se ponen en contacto (reaccionan) con un haluro de titanio para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente hidrocarbonado y se pone en contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.
- 40
- (11) Un magnesio alifático tal como estearato de magnesio se hace reaccionar con un haluro de titanio y el compuesto donador de electrones interno. Luego, un haluro de titanio se pone en contacto con la mezcla para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.
- (12) Un dialcoximagnesio se suspende en un disolvente hidrocarbonado y se pone en contacto con un haluro de titanio. La mezcla se calienta, y reacciona con el compuesto donador de electrones interno (ya sea simultánea o sucesivamente) para obtener un producto sólido. El producto sólido se lava con un disolvente hidrocarbonado, y se pone en contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas, en donde el cloruro de aluminio se pone en contacto en la etapa de suspensión/contacto o en la etapa de contacto/reacción.
- 45
- Cabe señalar que se puede agregar un tratamiento que usa un compuesto donador de electrones interno que difiere del compuesto donador de electrones interno anteriormente mencionado.
- 50
- (13) Un dialcoximagnesio, alcohol 2-etilhexílico, y dióxido de carbono se hacen reaccionar en presencia de un disolvente hidrocarbonado para obtener una disolución homogénea. Un haluro de titanio y el compuesto donador de electrones interno se hacen reaccionar con la disolución (ya sea simultánea o sucesivamente) para obtener un sólido. El sólido se disuelve en tetrahidrofurano, y se precipita un producto sólido. Un haluro de titanio se hace reaccionar con el producto sólido (opcionalmente dos o más veces) para producir un componente catalítico sólido para la
- 55

polimerización de olefinas.

Cabe señalar que un compuesto de silicio, tal como el tetrabutoxisilano, se puede usar en la etapa de contacto, en la etapa de contacto/reacción, o en la etapa de disolución.

5 (14) El cloruro de magnesio, un compuesto epoxídico orgánico, y un compuesto de ácido fosfórico se suspenden en un disolvente hidrocarbonado, y se calientan para obtener una disolución homogénea. Un anhídrido carboxílico y un haluro de titanio se hacen reaccionar con la disolución para obtener un producto sólido. El compuesto donador de electrones interno se hace reaccionar con el producto sólido (ya sea simultánea o sucesivamente), y el producto de reacción resultante se lava con un disolvente hidrocarbonado. Un haluro de titanio se pone en contacto con el producto de reacción para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.

10 (15) Un dialcoximagnesio, un compuesto de titanio, y el compuesto donador de electrones interno se hacen reaccionar en presencia de un disolvente hidrocarbonado, y un compuesto de silicio, tal como el polisiloxano, se hace reaccionar con el producto de reacción resultante. Un haluro de titanio y una sal metálica de un ácido orgánico se hacen reaccionar secuencialmente con la mezcla, y un haluro de titanio se pone en contacto con la mezcla para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.

15 (16) Un dialcoximagnesio y el compuesto donador de electrones interno se suspenden en un disolvente hidrocarbonado. 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 hidrocarbonado, y se pone en contacto con un haluro de titanio en presencia de un disolvente hidrocarbonado para producir un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.

20 En este caso, el componente sólido se puede calentar en presencia o ausencia de un disolvente hidrocarbonado.

25 Cuando se implementan los métodos (1) a (16), un haluro de titanio y un disolvente hidrocarbonado se pueden poner en contacto con el componente catalítico sólido lavado a una temperatura de 20 a 100 °C, la mezcla se puede calentar para efectuar una reacción (reacción secundaria), y se lava con un disolvente orgánico inerte que es líquido a temperatura ambiente, y esta operación se puede repetir de 1 a 10 veces con el fin de mejorar aún más la actividad de polimerización cuando se polimeriza una olefina, y la estereoregularidad del polímero resultante.

El componente catalítico sólido se puede producir adecuadamente usando cualquiera de los métodos (1) a (16). Se prefiere producir el componente catalítico sólido utilizando el método (1), (3), (4), (5), (7), (8), o (10), siendo de manera particularmente preferida el método (3), (4), (7), (8), o (10), ya que se puede obtener un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas que garantice una alta estereoregularidad.

30 Lo más preferido es producir el componente catalítico sólido suspendiendo un dialcoximagnesio y el compuesto donador de electrones interno en un disolvente hidrocarbonado seleccionado de un hidrocarburo lineal, un hidrocarburo alifático ramificado, un hidrocarburo alicíclico, y un hidrocarburo aromático, agregando la suspensión a un haluro de titanio para efectuar una reacción para obtener un producto sólido, lavar el producto sólido con un disolvente hidrocarbonado, y poner en contacto el compuesto donador de electrones interno con el producto sólido en presencia de un disolvente hidrocarbonado.

35 El componente catalítico sólido obtenido usando el método anteriormente mencionado se puede poner en contacto con el compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C, el compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-N-C, y el compuesto de organoaluminio (opcional), desde el punto de vista de mejorar la actividad de polimerización y la respuesta de hidrógeno del componente catalítico sólido.

40 Se prefiere poner en contacto el componente catalítico sólido con estos compuestos en presencia de un disolvente hidrocarbonado. Después de poner en contacto el componente de catalizador sólido con cada componente, la mezcla se lava suficientemente con un disolvente hidrocarbonado para eliminar los componentes innecesarios. El componente catalítico sólido se puede poner en contacto repetidamente con los compuestos anteriormente mencionados.

45 Cuando se produce el componente catalítico sólido, los componentes se ponen en contacto entre sí preferiblemente a una temperatura de -10 a 100 °C, más preferiblemente de 0 a 90 °C, y aún más preferiblemente de 20 a 80 °C.

Los componentes se ponen preferiblemente en contacto unos con otros durante un período de tiempo de 1 minuto a 10 horas, más preferiblemente de 10 minutos a 5 horas, y aún más preferiblemente de 30 minutos a 2 horas.

50 Los componentes se pueden poner en contacto entre sí en una relación arbitraria. El compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-O-C y el compuesto de organosilicio que incluye un enlace Si-N-C se usan preferiblemente en una cantidad de 0,2 a 20 moles, más preferiblemente de 0,5 a 10 moles, y aún más preferiblemente de 1 a 5 moles, basado en 1 mol de los átomos de titanio incluidos en el componente catalítico sólido. El compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (I) se usa preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 50 moles, más preferiblemente de 1 a 20 moles, y aún más preferiblemente de 1,5 a 10 moles, basado en 1 mol de los átomos de titanio incluidos en el componente catalítico sólido.

Se prefiere eliminar el disolvente residual del componente catalítico sólido resultante, de modo que la relación en masa del disolvente basada en el componente sólido sea de 1/3 o menos, y preferiblemente de 1/6 a 1/20, para obtener un componente sólido en polvo.

5 La cantidad de cada componente utilizado cuando se produce el componente catalítico sólido difiere de acuerdo con el método de producción. Por ejemplo, el compuesto de haluro de titanio tetravalente se utiliza en una cantidad de 0,5 a 100 moles, preferiblemente de 0,5 a 50 moles, y más preferiblemente de 1 a 10 moles, basado en 1 mol del compuesto de magnesio. El compuesto donador de electrones interno y el compuesto de magnesio se utilizan en una cantidad total de 0,01 a 10 moles, preferiblemente de 0,01 a 1 moles, y más preferiblemente de 0,02 a 0,6 moles, basado en 1 mol del compuesto de magnesio. 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, basado en 1 mol del compuesto de magnesio. El polisiloxano se usa en una cantidad de 0,01 a 100 g, preferiblemente de 0,05 a 80 g, y más preferiblemente de 1 a 50 g, basado en 1 mol del compuesto de magnesio.

15 El catalizador de polimerización de olefinas utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención incluye el componente catalítico sólido, un compuesto de organoaluminio específico, y un compuesto donador de electrones externo específico. El catalizador de polimerización de olefinas se produce al poner en contacto estos componentes entre sí. Una olefina se puede polimerizar o copolimerizar en presencia del catalizador.

El compuesto de organoaluminio representado por la siguiente Fórmula general (I) se utiliza como el compuesto de organoaluminio que se incluye en el catalizador de polimerización de olefinas utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención.



en donde  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,  $p$  es un número real de acuerdo con  $0 < p \leq 3$ , siempre que una pluralidad de  $R^1$  sea o bien idéntica o bien diferente entre sí, cuando está presente una pluralidad de  $R^1$ , y  $Q$  es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, siempre que una pluralidad de  $Q$  sea o bien idéntica o bien diferente entre sí cuando está presente una pluralidad de  $Q$ .

$p$  en la Fórmula general (I) (que representa un compuesto de organoaluminio) es un número real de acuerdo con  $0 < p \leq 3$ , preferiblemente un número real de 2 a 3, y más preferiblemente un número real de 2,5 a 3

30  $R^1$  en la Fórmula general (I) (que representa un compuesto de organoaluminio) es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y más preferiblemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de  $R^1$  en la Fórmula general (I) (que representa un compuesto de organoaluminio) incluyen un grupo etilo, un grupo isobutilo, y similares.

Cuando una pluralidad de  $R^1$  está presente en la Fórmula general (I) (que representa un compuesto de organoaluminio), la pluralidad de  $R^1$  es o bien idéntica o bien diferente entre sí.

35  $Q$  en la Fórmula general (I) (que representa un compuesto de organoaluminio) es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno.

Cuando  $Q$  en la Fórmula general (I) (que representa un compuesto de organoaluminio) es un grupo hidrocarbilo,  $Q$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y más preferiblemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

40 Los ejemplos específicos del grupo hidrocarbilo que pueden estar representados por  $Q$  en la Fórmula general (I) (que representa un compuesto de organoaluminio) incluyen un grupo etoxi, un grupo fenoxi, y similares.

Los ejemplos específicos del átomo de halógeno que pueden estar representados por  $Q$  en la Fórmula general (I) (que representa un compuesto de organoaluminio) incluyen un átomo de cloro, un átomo de bromo, y similares.

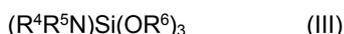
45 Los ejemplos específicos del compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (I) incluyen un trialquilaluminio tal como trietilaluminio, triisopropilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, tri-*n*-hexilaluminio, y triisobutilaluminio, un haluro de alquilaluminio tal como cloruro de dietilaluminio y bromuro de dietilaluminio, hidruro de dietilaluminio, y similares. Entre estos, son preferidos uno o más compuestos seleccionados de un haluro de alquilaluminio, tal como el cloruro de dietilaluminio y un trialquilaluminio, tal como trietilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, y triisobutilaluminio, siendo más preferidos uno o más compuestos seleccionados de trietilaluminio y triisobutilaluminio.

50 Dado que el catalizador de polimerización de olefinas utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención incluye el compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (I), se extrae parte del compuesto donador de electrones interno, y se inserta fácilmente el compuesto donador de electrones externo descrito más adelante. También es posible activar preliminarmente el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.

El compuesto donador de electrones externo representado por la siguiente Fórmula general (II), o el compuesto donador de electrones externo representado por la siguiente Fórmula general (III), se usa como el compuesto donador de electrones externo que se incluye en el catalizador de polimerización de olefinas utilizado en conexión con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención.

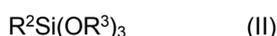


en donde  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalqueno que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático 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 está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, y  $R^3$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^3$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí.



en donde  $R^4$  y  $R^5$  son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático 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 está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, siempre que  $R^4$  y  $R^5$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí, y estén unidos opcionalmente entre sí para formar un anillo, y  $R^6$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^6$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

15 El compuesto donador de electrones externo representado por la siguiente Fórmula general (II) se puede usar como el compuesto donador de electrones externo que se usa en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención.



en donde  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático 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 está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, y  $R^3$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^3$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

25 Un compuesto donador de electrones externo representado por la siguiente Fórmula general (IIa) es preferido como compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II).



en la que  $R^7$  es un átomo de hidrógeno, 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 alilo, un grupo alqueno lineal 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 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 que contiene átomo de nitrógeno, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, que está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y  $R^8$  es 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 alilo, un grupo alqueno lineal 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 cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^8$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

R<sup>2</sup> en la Fórmula general (II) (que representa un compuesto donador de electrones externo) es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un alilo grupo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático 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 está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de R<sup>2</sup> en la Fórmula general (II) (que representa un compuesto donador de electrones externo) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo 3-butenilo, un grupo 4-hexenilo, un grupo 5-hexenilo, un grupo 7-octenilo, un grupo 10-dodecenilo, un grupo isopropenilo, un grupo isobutenilo, un grupo isopentenilo, un grupo 2-etil-3-hexenilo, un grupo fenilo, un grupo ciclopropenilo, un grupo ciclopentenilo, un grupo ciclohexenilo, un grupo ciclooctenilo, un grupo norborneno, 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, un grupo metilaminometilo, un grupo dimetilaminometilo, un grupo etilaminometilo, un grupo dietilaminometilo, un grupo propilaminometilo, un grupo dipropilaminometil, 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, un grupo diciticlohexilaminometilo, un grupo fenilaminometilo, un grupo difenilaminometilo, un grupo ditolilaminometilo, un grupo dinaftilaminometilo, un grupo metilfenilaminoetilo, un grupo anilino, un grupo dimetilaminofenilo, un grupo bisdimetilaminofenilo, un grupo iminoalquilo tal como un grupo metiliminometilo, un grupo etiliminoetilo, un grupo propilimino, un grupo butilimino, y un grupo fenilimino, un grupo dimetilamino, un grupo dietilamino, un grupo diisopropilamino, un grupo di-n-butilamino, un grupo diisobutilamino, un grupo difenilamino, y similares.

R<sup>3</sup> en la Fórmula general (II) (que representa un compuesto donador de electrones externo) es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de R<sup>3</sup> en la Fórmula general (II) (que representa un compuesto donador de electrones externo) incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo 3-butenilo, un grupo 4-hexenilo, un grupo 5-hexenilo, un grupo 7-octenilo, un grupo 10-dodecenilo, un grupo isopropenilo, un grupo isobutenilo, un grupo isopentenilo, un grupo 2-etil-3-hexenilo, un grupo fenilo, un grupo ciclopropenilo, un grupo ciclopentenilo, un grupo ciclohexenilo, un grupo ciclooctenilo, un grupo norborneno, 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.

Los tres R<sup>3</sup> en la Fórmula general (II) (que representa un compuesto donador de electrones externo) son o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

R<sup>7</sup> en la fórmula general (IIa) (que representa un compuesto donador de electrones externo) es un átomo de hidrógeno, 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 alilo grupo, un grupo alqueno lineal 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 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 que contiene átomo de nitrógeno, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, que está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de R<sup>7</sup> incluyen los anteriormente mencionados en relación con R<sup>2</sup> que se incluyen en las definiciones con respecto a R<sup>7</sup>.

R<sup>8</sup> en la Fórmula general (IIa) (que representa un compuesto donador de electrones externo) es 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 alilo, un grupo alqueno lineal 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 cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de R<sup>8</sup> incluyen los anteriormente mencionados en relación con R<sup>3</sup> que se incluyen en las definiciones con respecto a R<sup>8</sup>.

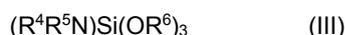
Los ejemplos específicos del compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II)

incluyen uno o más compuestos seleccionados de un feniltrialcoxisilano, un alquiltrialcoxisilano, y un cicloalquiltrialcoxisilano.

El compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II) es preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de isopropiltriethoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, n-butiltriethoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, isobutiltriethoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, t-butiltriethoxisilano, t-butiltrimetoxisilano, ciclopentiltriethoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano, y feniltrimetoxisilano, y más preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de n-propiltriethoxisilano, ciclopentiltriethoxisilano, y feniltrimetoxisilano.

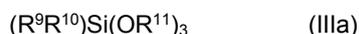
Los ejemplos específicos del compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (IIa) incluyen los anteriormente mencionados en relación con el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II) que se incluyen en las definiciones con respecto a la Fórmula general (IIa).

El compuesto donador de electrones externo representado por la siguiente Fórmula general (III) se puede usar como el compuesto donador de electrones externo que se usa en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención.



en la que  $R^4$  y  $R^5$  son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 carbonos átomos, 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 hidrocarburo aromático 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 está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, siempre que  $R^4$  y  $R^5$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí, y estén opcionalmente unidos entre sí para formar un anillo, y  $R^6$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^6$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

Un compuesto donador de electrones externo representado por la siguiente Fórmula general (IIIa) es preferido como compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (III).



en la que  $R^9$  y  $R^{10}$  son un átomo de hidrógeno, 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 alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 carbonos átomos, 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 que contiene átomo de nitrógeno, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, que está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, siempre que  $R^9$  y  $R^{10}$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí, y estén unidos opcionalmente entre sí para formar un anillo, y  $R^{11}$  es 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 alilo, un grupo alqueno lineal 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 cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^{11}$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

$R^4$  y  $R^5$  en la Fórmula general (III) (que representa un compuesto donador de electrones externo) son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene nitrógeno, que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, que está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, de la misma manera que  $R^2$  en la Fórmula general (II) (que representa un compuesto donador de electrones externo).

Los ejemplos específicos de  $R^4$  y  $R^5$  en la Fórmula general (III) (que representa un compuesto donador de electrones externo) incluyen los anteriormente mencionados en relación con  $R^2$  en la Fórmula general (II) (que representa un compuesto donador de electrones externo).

$R^6$  en la Fórmula general (III) (que representa un compuesto donador de electrones externo) es igual al  $R^3$  en la Fórmula general (II) (que representa un compuesto donador de electrones externo). Los ejemplos específicos de  $R^6$  en la Fórmula general (III) incluyen los anteriormente mencionados.

Los ejemplos específicos de R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> en la Fórmula general (IIIa) (que representa un compuesto donador de electrones externo) incluyen los anteriormente mencionados en relación con el R<sup>2</sup> en la Fórmula general (II) (que representa un compuesto donador de electrones externo) que se incluyen en las definiciones con respecto a R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup>.

5 Los ejemplos específicos de R<sup>11</sup> en la Fórmula general (IIIa) (que representa un compuesto donador de electrones externo) incluyen los anteriormente mencionados en relación con R<sup>3</sup> en la Fórmula general (II) (que representa un compuesto donador de electrones externo) que se incluyen en las definiciones con respecto a R<sup>11</sup>.

10 Los ejemplos específicos del compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (III) incluyen un (dialquilamino)trialcoxisilano. El compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (III) es preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de dietilaminotrietoxisilano, dietilaminotrimetoxisilano, dimetilaminotrietoxisilano, y dimetilaminotrimetoxisilano.

Los ejemplos específicos del compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (IIIa) incluyen los anteriormente mencionados en relación con el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (III) que se incluyen en las definiciones con respecto a la Fórmula general (IIIa).

15 No se limitan particularmente el contenido del componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, el compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (I), el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II), y el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (III) en el catalizador de polimerización de olefinas utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención.

20 El catalizador de polimerización de olefinas utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención incluye preferiblemente el compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (I) en una cantidad de 1 a 2.000 moles, más preferiblemente de 10 a 1.500 moles, y aún más preferiblemente de 50 a 1.000 moles, basado en 1 mol de los átomos de titanio incluidos en el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.

25 El catalizador de polimerización de olefinas utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención incluye preferiblemente el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II) y el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (III) en una cantidad total de 0,002 a 10 moles, más preferiblemente de 0,01 a 2 moles, y aún más preferiblemente de 0,01 a 0,5 moles, basado en 1 mol del compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (I).

30 El método de producción de acuerdo con una realización de la invención pone en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el propileno, o pone en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el propileno y una  $\alpha$ -olefina distinta de propileno.

35 La  $\alpha$ -olefina es al menos una olefina seleccionada de una  $\alpha$ -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono (excluyendo el propileno que tiene 3 átomos de carbono). Por ejemplo, la  $\alpha$ -olefina puede ser una o más olefinas seleccionadas de etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclohexano, y similares. Entre estos, el etileno y el 1-buteno son preferidos, y el etileno es más preferido.

El catalizador de polimerización de olefinas se puede poner en contacto con el propileno, o poner en contacto con el propileno y una  $\alpha$ -olefina distinta de propileno, utilizando un método arbitrario.

40 Por ejemplo, el compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (I) y el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas se introducen secuencialmente en el sistema de polimerización. Después de la adición de propileno, o propileno y una  $\alpha$ -olefina distinta del propileno, el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II) o el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (III) se agrega al sistema de polimerización para poner en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el propileno, o poner en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el propileno y la  $\alpha$ -olefina que no sea propileno.

45 Alternativamente, el compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (I), el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, y el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II) o el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (III) se introducen secuencialmente en el sistema de polimerización, y se añaden (introducen) el propileno, o el propileno y una  $\alpha$ -olefina distinta del propileno al sistema de polimerización para poner en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el propileno, o para poner en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el propileno y la  $\alpha$ -olefina distinta del propileno.

50 El método de producción de acuerdo con una realización de la invención polimeriza propileno, o copolimeriza propileno y una  $\alpha$ -olefina, en presencia del catalizador de polimerización de olefinas para producir un copolímero de bloques a base de propileno.

55 La expresión "copolímero de bloques" se refiere normalmente a un polímero que incluye dos o más segmentos que

5 cambian consecutivamente en la composición monomérica. Específicamente, la expresión "copolímero de bloques" se refiere normalmente a un polímero en el que dos o más cadenas poliméricas (segmentos) que difieren en la estructura primaria del polímero (por ejemplo, tipo de monómero, tipo de comonómero, composición de comonómero, contenido de comonómero, secuencia de comonómero, y estereoregularidad) están unidas dentro de una cadena molecular. La expresión "copolímero de bloques a base de propileno" utilizada en la presente memoria, se refiere a un copolímero que incluye polímeros que difieren en la composición de monómero, y se han producido mediante polimerización en varias etapas. Específicamente, la expresión "copolímero de bloques a base de propileno" utilizada en la presente memoria, se refiere a una composición polimérica que tiene la estructura principal en la que dos o más polímeros que difieren en la composición monomérica están presentes en las partículas poliméricas respectivas en un estado mixto. Cabe señalar que algunos de los polímeros están unidos a través de una cadena polimérica.

10 Un copolímero de bloques a base de propileno se produce normalmente mediante homopolimerización de propileno, o copolimerización de propileno y una pequeña cantidad de  $\alpha$ -olefina (particularmente etileno) en la primera etapa, y copolimerización de propileno y una  $\alpha$ -olefina (particularmente etileno), o copolímero de propileno, etileno, y 1-buteno en la segunda etapa.

15 Cuando se implementa el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, la primera etapa y la segunda etapa se pueden realizar respectivamente una pluralidad de veces.

Cuando se implementa el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, el monómero de olefina tal como el propileno se puede usar en estado gaseoso o en estado líquido, y la primera etapa y la segunda etapa se pueden realizar en presencia o ausencia de un disolvente orgánico.

20 Más específicamente, la polimerización se efectúa en la primera etapa al tiempo que se ajusta la temperatura de polimerización y el tiempo de polimerización de manera que se obtenga de 20 a 90 % en masa del copolímero de bloques a base de propileno deseado. En la segunda etapa, se introduce propileno y etileno u otra  $\alpha$ -olefina, y se efectúa la polimerización al tiempo que se ajustan las condiciones de reacción de manera que la relación de una parte de caucho tal como un caucho de etileno-propileno (EPR) o un copolímero ternario etileno-propileno-1-buteno sea de 10 a 80 % en masa, basado en el copolímero de bloques a base de propileno deseado.

25 Se prefiere implementar el procedimiento de segunda etapa por medio de una reacción de polimerización en fase de vapor con el fin de suprimir la elución de la parte de caucho (por ejemplo, EPR) de las partículas de polipropileno.

El procedimiento de primera etapa y el procedimiento de segunda etapa se pueden implementar utilizando un método de polimerización continua o un método de polimerización por lotes.

30 La reacción de polimerización de primera etapa y la reacción de polimerización de segunda etapa se pueden implementar en una única etapa o en una pluralidad de etapas. Cuando la reacción de polimerización de primera etapa y la reacción de polimerización de segunda etapa se implementan en una pluralidad de etapas, cada etapa se puede implementar en condiciones idénticas, o se puede implementar en condiciones diferentes.

35 La temperatura de polimerización en la primera etapa y en la segunda etapa es preferiblemente de 200 °C o inferior, y más preferiblemente de 100 °C o inferior.

La presión de polimerización en la primera etapa y en la segunda etapa es preferiblemente de 10 MPa o inferior, y más preferiblemente de 5 MPa o inferior.

El tiempo total de polimerización (es decir, el tiempo de residencia de las materias primas de reacción) en cada etapa de polimerización es preferiblemente de 1 minuto a 5 horas.

40 Cuando se implementa el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, las olefinas se copolimerizan utilizando el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, el compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (I), y el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II) o (III) (en lo sucesivo se puede denominar "polimerización principal"). El catalizador de polimerización de olefinas (o algunos de los componentes del catalizador de polimerización de olefinas) se pone en contacto con el propileno, o con el propileno y una  $\alpha$ -olefina distinta de propileno, antes de la polimerización principal con el fin de mejorar aún más la actividad catalítica, la estereoregularidad y las propiedades de las partículas poliméricas resultantes, y similares. Normalmente, es deseable poner en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el propileno, o el propileno y una  $\alpha$ -olefina distinta de propileno, mientras se efectúa la polimerización preliminar. Una olefina que se somete a la polimerización principal se puede usar cuando se efectúa la polimerización preliminar.

45 La polimerización preliminar se puede efectuar poniendo en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el monómero o los monómeros, o se puede efectuar poniendo en contacto algunos de los componentes del catalizador de polimerización de olefinas con el monómero o los monómeros.

55 Cada componente del catalizador de polimerización de olefinas y el monómero o los monómeros, se pueden poner en contacto entre sí en un orden arbitrario cuando se efectúa la polimerización preliminar. Por ejemplo, el compuesto de

- 5 organoaluminio representado por la Fórmula general (I) se agrega al sistema de polimerización preliminar que incluye una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de olefina. Después de poner en contacto el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas con el compuesto de organoaluminio, se pone en contacto una olefina (por ejemplo, propileno), o una mezcla que incluye, por ejemplo, propileno y una o más olefinas adicionales, con la mezcla incluida en el sistema de polimerización preliminar.
- 10 Alternativamente, el compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (I) se agrega al sistema de polimerización preliminar que incluye una atmósfera de gas inerte o una atmósfera de gas de olefina. Después de poner en contacto secuencialmente el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II) o (III) y el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas, con el compuesto de organoaluminio, se pone en contacto una olefina (por ejemplo, propileno), o una mezcla que incluye propileno y una o más olefinas adicionales, con la mezcla incluida en el sistema de polimerización preliminar.
- La temperatura de polimerización durante la polimerización preliminar es preferiblemente de 0 a 60 °C, y más preferiblemente de 0 a 40 °C.
- 15 La presión de polimerización durante la polimerización preliminar es preferiblemente de de 1,0 a 2,0 MPa, y más preferiblemente de 1,2 a 1,7 MPa.
- El tiempo de polimerización preliminar (es decir, el tiempo de residencia de las materias primas de reacción) es preferiblemente de 1 a 30 minutos.
- 20 Los ejemplos del método de polimerización empleado al efectuar la polimerización preliminar o la polimerización principal incluyen un método de polimerización en suspensión que utiliza un compuesto de hidrocarburo inerte tal como el ciclohexano o el heptano como disolvente, un método de polimerización en masa que utiliza un disolvente tal como propileno licuado, y un método de polimerización en fase de vapor que no utiliza sustancialmente un disolvente.
- Se puede obtener un copolímero de bloques implementando repetidamente dicho método de polimerización en una pluralidad de etapas. Se prefiere usar el método de polimerización en masa y el método de polimerización en fase de vapor en combinación, o usar un método de polimerización en fase de vapor de varias etapas.
- 25 Cuando se implementa el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto donador de electrones (IV) se pone en contacto con el producto obtenido al poner en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el propileno, o con el propileno y una  $\alpha$ -olefina diferente del propileno.
- Los ejemplos del compuesto donador de electrones (IV) utilizado en relación con el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, incluyen los anteriormente mencionados en relación con el compuesto donador de electrones interno que se incluye en el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas.
- 30 El compuesto donador de electrones (IV) es preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de un compuesto orgánico que incluye un átomo de oxígeno, tal como un alcohol, fenol y un derivado del mismo.
- Más específicamente, el compuesto donador de electrones (IV) es preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de un alcohol que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, 2-etilhexanol, octanol, dodecanol, alcohol octadecílico, alcohol oleílico, alcohol bencílico, alcohol fenileílico, alcohol cumílico, alcohol isopropílico, alcohol isopropilbencílico, y etilenglicol, y es más preferiblemente uno o más compuestos seleccionados de metanol, etanol, y propanol.
- 35 Cuando se implementa el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto donador de electrones (IV) se puede poner en contacto con el producto obtenido al poner en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el propileno, o con el propileno y una  $\alpha$ -olefina diferente del propileno, en un intervalo de tiempo arbitrario durante el procedimiento de polimerización, siempre y cuando el catalizador de polimerización de olefinas se haya formado en presencia ya sea de uno, o de ambos, entre el propileno y una  $\alpha$ -olefina. Se prefiere poner en contacto el compuesto donador de electrones (IV) con el producto obtenido al poner en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el propileno, o con el propileno y una  $\alpha$ -olefina distinta del propileno, después de efectuar la polimerización preliminar, o después de homopolimerizar el propileno, o copolimerizar el propileno y una pequeña cantidad de  $\alpha$ -olefina (particularmente etileno) en la primera etapa.
- 40 Cuando se implementa el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, el compuesto donador de electrones (IV) se puede agregar en una cantidad arbitraria siempre que no se vean afectados los efectos ventajosos de la invención. El compuesto donador de electrones (IV) se agrega preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 0,7 moles, más preferiblemente de 0,15 a 0,6 moles, y aún más preferiblemente de 0,2 a 0,5 moles, basado en 1 mol de átomos de aluminio incluidos en el compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula general (I).
- 45 Dado que el método de producción de acuerdo con una realización de la invención pone en contacto el catalizador de polimerización de olefinas con el propileno, o con el propileno y una  $\alpha$ -olefina diferente del propileno, y pone en contacto el compuesto donador de electrones (IV) con el producto resultante, es posible lograr una excelente actividad de polimerización durante la copolimerización aleatoria, y aumentar el contenido de un copolímero aleatorio (parte de
- 50
- 55

caucho).

5 El método de producción de acuerdo con una realización de la invención hace posible lograr una excelente actividad de polimerización al homopolimerizar propileno, o copolimerizar propileno y una olefina adicional, lograr una alta sostenibilidad de polimerización durante la copolimerización aleatoria, y controlar fácilmente el contenido de un copolímero aleatorio (parte de caucho) cuando se produce un copolímero de bloques a base de propileno.

10 Dado que el copolímero de bloques a base de propileno resultante incluye un homopolímero de propileno (parte de homopolimerización) o un copolímero aleatorio de propileno cristalino que incluye una cantidad específica de propileno y una  $\alpha$ -olefina adicional, el copolímero de bloques a base de propileno presenta una excelente estereoregularidad y una rigidez moderada. Dado que el copolímero de bloques a base de propileno tiene un alto contenido de  $\alpha$ -olefina y un alto contenido de copolímero aleatorio de propileno- $\alpha$ -olefina (parte de caucho), el copolímero de bloques a base de propileno presenta una excelente resistencia al impacto. Específicamente, el método de producción de acuerdo con una realización de la invención, puede producir convenientemente un copolímero de bloques a base de propileno que presente rigidez, resistencia al impacto, y similares de una manera bien equilibrada, con alto rendimiento.

### Ejemplos

15 La invención se describe con más detalle a continuación mediante ejemplos y ejemplos comparativos. Cabe señalar que la invención no se limita a los siguientes ejemplos.

En los ejemplos y los ejemplos comparativos, el contenido de átomos de titanio y el compuesto donador de electrones interno en el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas se midió como se describe más adelante.

#### Contenido de átomos de titanio en el componente catalítico sólido para polimerización de olefinas

20 El contenido de átomos de titanio en el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas se determinó de acuerdo con el método (valoración de oxidación-reducción) especificado en JIS 8311-1997 ("Método para la determinación de titanio en minerales de titanio").

#### Contenido de compuesto donador de electrones interno en el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas

25 El contenido del compuesto donador de electrones interno en el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas se determinó utilizando un cromatógrafo de gases ("GC-14B" fabricado por Shimadzu Corporation) en las condiciones que se enumeran a continuación.

30 El número de moles del compuesto donador de electrones interno se calculó a partir de los resultados de medición por la cromatografía de gases utilizando una curva de calibración que se dibujó por adelantado utilizando los resultados de medición a una concentración conocida.

#### Condiciones de medición

Columna: columna empaquetada (diámetro: 2,6 mm, longitud: 2,1 m, silicona SE-30 10 %, Chromosorb WAW DMCS 80/100, fabricada por GL Sciences Ltd.)

Detector: detector de ionización por llama (FID)

35 Gas portador: helio (caudal: 40 ml/min)

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

### Ejemplo 1

#### (1) Síntesis del componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas

40 Se cargó un matraz de fondo redondo de 500 ml provisto de un agitador, en el que la atmósfera interna había sido suficientemente reemplazada por nitrógeno gaseoso, con 20 g de dietoximagnesio y 160 ml de tolueno para preparar una suspensión. Después de la adición de 40 ml de tetracloruro de titanio a la suspensión, se calentó la mezcla. Se agregaron 6,1 g (21 mmoles) de ftalato de di(n-butilo) a la mezcla cuando la temperatura de la mezcla alcanzó 80 °C, y la mezcla se calentó hasta 110 °C. La mezcla se hizo reaccionar a 110 °C durante 1 hora con agitación. La mezcla se lavó tres veces con 200 ml de tolueno (90 °C). Después de la adición de 40 ml de tetracloruro de titanio y 160 ml de tolueno, la mezcla se calentó hasta 110 °C, y se hizo reaccionar durante 1 hora con agitación. La mezcla se lavó siete veces con 200 ml de n-heptano (40 °C), y se secó a presión reducida para obtener un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas. Se midió el contenido de ftalato de di(n-butilo) y el contenido de átomos de titanio en el componente catalítico sólido, y se descubrió que fue de 16,4 % en masa y 2,8 % en masa, respectivamente.

50

**(2) Producción de catalizador de polimerización de olefinas**

Se cargó un autoclave (volumen interno: 2,01) provisto de un agitador, en el que la atmósfera interna había sido completamente reemplazada por nitrógeno gaseoso, con 2,4 mmoles de trietilaluminio, 0,24 mmoles de dietilaminotrietoxisilano, y el componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas obtenido como se ha descrito anteriormente (véase (1)) (0,002 mmoles basado en átomo de titanio) para producir un catalizador de polimerización de olefinas (catalizador de copolimerización de etileno-propileno).

**(3) Producción de copolímero de bloques a base de propileno**

Se cargó un autoclave con el catalizador de polimerización de olefinas (catalizador de copolimerización de etileno-propileno) obtenido como se ha descrito anteriormente (véase (2)), y se cargó adicionalmente con propileno licuado (15 mol) e hidrógeno gaseoso (presión parcial: 0,16 MPa). Después de efectuar la polimerización preliminar a 20 °C durante 5 minutos, se agregaron al autoclave 30 µm de metanol (compuesto donador de electrones (IV)), y se efectuó una reacción de polimerización de primera etapa (homopolimerización) a 70 °C durante 75 minutos.

Después de finalizar la reacción de polimerización de primera etapa, el monómero se purgó al tiempo que se bajaba la temperatura del autoclave hasta temperatura ambiente. A continuación, se midió la masa de todo el autoclave, y se calculó la cantidad de polimerización de primera etapa a partir de la diferencia entre la masa medida y la masa medida antes de efectuar la polimerización.

Después de conectar nuevamente la línea de alimentación de monómero y similares, se alimentaron etileno, propileno, e hidrógeno al autoclave en una relación en moles de 1,0/1,0/0,043, y la mezcla se calentó hasta 70 °C, y se hizo reaccionar a 70 °C durante 1 hora a una presión de 1,2 MPa mientras se alimentaba etileno, propileno, e hidrógeno en una relación de 2/2/0,086 (l/min) para obtener un copolímero de bloques a base de propileno.

La actividad de polimerización del propileno (actividad de homopolimerización) (g-PP/(g-catalizador)), la actividad de copolimerización del bloque de etileno-propileno (ICP) (g-ICP/(g-catalizador)), la relación de bloque (relación de polimerización (% en masa)) en el copolímero de bloques resultante, el contenido (% en masa) del copolímero de etileno-propileno (EPR) en el copolímero de bloques resultante, y el contenido de etileno (% en masa) en el copolímero de etileno-propileno (EPR) se midieron como se describe a continuación. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

**Actividad de polimerización del propileno**

La actividad de polimerización del propileno por g del componente de catalítico sólido por hora (1 h) se calculó utilizando la siguiente expresión, y se tomó como la actividad de polimerización de la etapa de homopolimerización (g-PP/(g-catalizador·h)).

Actividad de polimerización del propileno.  $g\text{-pp}/g\text{-catalizador}\cdot h = \text{masa (g) de polipropileno} / (\text{masa (g) de componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas incluido en el catalizador de polimerización de olefinas} / 1,25 \text{ h})$

**Actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad ICP) (g-ICP / (g-catalizador·h))**

La actividad de copolimerización (actividad de ICP) por g del componente catalítico sólido por hora (1 h) alcanzada cuando se produjo un copolímero de bloques de etileno-propileno, se calculó usando la siguiente expresión, y se tomó como la actividad de polimerización de la etapa de copolimerización (g-ICP / (g-catalizador·h)).

Actividad de copolimerización en bloque de etileno-propileno (actividad ICP)  $(g\text{-ICP} / (g\text{-catalizador}\cdot h)) = ((I (g) - G (g)) / \text{masa (g) de componente catalítico sólido incluido en el catalizador de polimerización de olefinas} / h)$ .

Cabe señalar que I es la masa (g) del autoclave después de finalizar la reacción de copolimerización, y G es la masa (g) del autoclave después de haber sido eliminados los monómeros sin reaccionar tras la finalización de la homopolimerización.

**Relación de bloque (% en masa)**

La relación de bloque del copolímero de bloques de etileno-propileno se calculó utilizando la siguiente expresión.

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

Cabe señalar que I es la masa (g) del autoclave después de finalizar la reacción de copolimerización, G es la masa (g) del autoclave después de haber sido eliminados los monómeros sin reaccionar tras la finalización de la homopolimerización, y F es la masa (g) del autoclave.

**Contenido de copolímero de etileno-propileno (EPR) (contenido soluble en xileno en el polímero ICP)**

Se cargó un matraz, provisto de un agitador, con 5,0 g del copolímero de bloques a base de propileno (polímero de propileno ICP) y 250 ml de p-xileno. Se aumentó la temperatura externa para que fuese igual o superior al punto de ebullición (aproximadamente 150 °C) del xileno, y se disolvió el polímero de bloque durante 2 horas al tiempo que se

5 mantuvo el p-xileno en el matraz en el punto de ebullición (de 137 a 138 °C). Se enfrió la disolución hasta 23°C durante 1 hora, y se separaron un componente insoluble y un componente soluble por filtración. Se recogió una disolución que incluía el componente soluble, y se evaporó el p-xileno por calentamiento (secado) a presión reducida. Se calculó la masa del residuo, y se calculó la relación relativa (% en masa) con respecto al polímero (copolímero de bloques a base de propileno) para determinar el contenido de EPR.

#### Medición del contenido de etileno en EPR

10 Se tomaron muestras de una pequeña cantidad de EPR (componente soluble en xileno) que se extrajo con xileno al calcular el contenido de EPR, y se prensó en caliente en forma de película. Se calculó el contenido de etileno (% en masa) en el copolímero de etileno-propileno (EPR) a partir de la absorbancia y el espesor de la película utilizando un analizador de IR (véase más adelante).

Analizador: Avatar fabricado por Thermonicolet

Longitud de onda de medición: 720 cm<sup>-1</sup> y 1.150 cm<sup>-1</sup>

Espesor de la película: 0,15 mm

Contenido de etileno (% de masa) en EPR = - 36,437 × log D1150/D720 + 31,919

15 en donde, D720 es la absorbancia a 720 cm<sup>-1</sup>, y D1150 es la absorbancia a 1.150 cm<sup>-1</sup>.

#### Ejemplo 2

20 Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,24 mmoles de isopropiltrióxosilano en lugar de 0,24 mmoles de dietilaminotrióxosilano, y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 3

25 Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,24 mmoles de n-propiltrióxosilano en lugar de 0,24 mmoles de dietilaminotrióxosilano, y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 4

30 Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,24 mmoles de t-butiltrimetoxisilano en lugar de 0,24 mmoles de dietilaminotrióxosilano, y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 5

35 Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 40 µl de etanol en lugar de 30 µl de metanol (compuesto donador de electrones (IV)), y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 6

40 Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que se usaron 40 µl de etanol en lugar de 30 µl de metanol (compuesto donador de electrones (IV)), y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

#### Ejemplo 7

45 Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se agregaron 30 µl de metanol (compuesto donador de electrones (IV)) después de finalizar la reacción de homopolimerización (antes del inicio de la copolimerización) en lugar de agregar 30 µl de metanol después de finalizar la polimerización preliminar (antes del inicio de la polimerización (homopropileno) de primera etapa), y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

#### Ejemplo comparativo 1

Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que no se

agregaron 30 µl de metanol (compuesto donador de electrones (IV)), y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

#### **Ejemplo comparativo 2**

- 5 Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que no se agregaron 30 µl de metanol (compuesto donador de electrones (IV)), y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

#### **Ejemplo comparativo 3**

- 10 Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que no se agregaron 30 µl de metanol (compuesto donador de electrones (IV)), y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

#### **Ejemplo comparativo 4**

- 15 Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que no se agregaron 30 µl de metanol (compuesto donador de electrones (IV)), y se realizó una reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

#### **Ejemplo comparativo 5**

- 20 Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió una mezcla que incluía 0,24 mmoles de dietilaminotrietoxisilano y 30 µl de metanol, en lugar de 0,24 mmoles de dietilaminotrietoxisilano, y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en Ejemplo 1, excepto que no se agregaron 30 µl de metanol después de finalizar la polimerización preliminar. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.
- 25

#### **Ejemplo comparativo 6**

- Se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la polimerización preliminar se realizó después de agregar 30 µl de metanol al catalizador de polimerización de olefinas (véase (2) en el Ejemplo 1), y no se agregó metanol después de finalizar la polimerización preliminar (véase (3) en el Ejemplo 1). Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.
- 30

#### **Ejemplo comparativo 7**

- Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,24 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano en lugar de 0,24 mmoles de dietilaminotrietoxisilano, y no se agregaron 30 µl de metanol (compuesto donador de electrones (IV)), y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.
- 35

#### **Ejemplo comparativo 8**

- Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,24 mmoles de ciclohexilmetildimetoxisilano en lugar de 0,24 mmoles de dietilaminotrietoxisilano, y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.
- 40

#### **Ejemplo comparativo 9**

- Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,24 mmoles de difenildimetoxisilano en lugar de 0,24 mmoles de dietilaminotrietoxisilano, y no se agregaron 30 µl de metanol (compuesto donador de electrones (IV)), y se efectuó una reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.
- 45

#### **Ejemplo comparativo 10**

- 50 Se produjo un catalizador de polimerización de olefinas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron 0,24 mmoles de difenildimetoxisilano en lugar de 0,24 mmoles de dietilaminotrietoxisilano, y se efectuó una

reacción de polimerización de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se realizaron varios procedimientos de evaluación de la misma manera como se ha descrito anteriormente. Los resultados se enumeran en la Tabla 1.

**Tabla 1**

	Actividad de polimerización en la etapa de homopolimerización (g-PP/g-catalizador·h)	Actividad de polimerización en la etapa de copolimerización (g-ICP/g-catalizador·h)	Relación de bloque (% en masa)	Contenido de EPR (% en masa)	Contenido de etileno en EPR (% en masa)
Ejemplo 1	43.300	12.800	22,8	17,5	49,8
Ejemplo 2	32.400	16.500	33,7	27,7	48,0
Ejemplo 3	43.700	21.000	32,5	25,5	47,3
Ejemplo 4	23.600	4.700	16,6	14,4	43,2
Ejemplo 5	44.000	10.900	19,9	16,2	50,3
Ejemplo 6	34.300	11.800	25,6	19,1	48,6
Ejemplo 7	42.400	15.900	27,3	22,5	49,2
Ejemplo comparativo 1	41.600	7.300	14,9	12,7	49,4
Ejemplo comparativo 2	29.700	6.400	17,7	13,5	48,6
Ejemplo comparativo 3	40.400	8.100	16,7	13,9	47,7
Ejemplo comparativo 4	23.800	3.400	12,5	11,9	43,4
Ejemplo comparativo 5	37.100	5.700	13,3	10,9	48,2
Ejemplo comparativo 6	33.300	4.300	11,4	11,0	47,4
Ejemplo comparativo 7	57.000	9.700	14,5	12,0	40,2
Ejemplo comparativo 8	56.300	10.300	15,5	11,8	40,3
Ejemplo comparativo 9	41.000	7.500	15,5	12,5	42,5
Ejemplo comparativo 10	40.300	7.300	15,3	12,1	42,1

- 5 Como queda claro a partir de los resultados enumerados en la Tabla 1, cuando se produjo un copolímero de bloques a base de propileno al poner en contacto un catalizador de polimerización de olefinas con el propileno, o con el propileno y una  $\alpha$ -olefina, y al poner en contacto un compuesto donador de electrones con el producto resultante, el catalizador de polimerización de olefinas que incluía un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas que incluía titanio, magnesio, un halógeno, y un compuesto donador de electrones interno, un compuesto de organoaluminio específico, y un compuesto donador de electrones externo específico (ejemplos 1 a 7), se obtuvo una excelente actividad de polimerización al homopolimerizar el propileno, o al copolimerizar el propileno y una olefina adicional, y se podría producir convenientemente con un alto rendimiento un copolímero a base de propileno que presente excelente estereoregularidad y una excelente rigidez, y que presente una excelente resistencia al impacto debido a un alto contenido de etileno, y un alto contenido de copolímero aleatorio de propileno-etileno (parte de caucho).

Por otro lado, cuando se produjo un copolímero de bloques a base de propileno al poner en contacto un catalizador de polimerización de olefinas con el propileno, o con el propileno y una  $\alpha$ -olefina, sin poner en contacto un compuesto

5 donador de electrones con el producto resultante (ejemplos comparativos 1 a 7 y 9), o cuando se produjo un copolímero de bloques a base de propileno sin usar el compuesto de organosilicio representado por la Fórmula general (II) o (III) como el compuesto donador de electrones externo (ejemplos comparativos 7 a 10), la actividad de polimerización cuando se sometió el propileno y una olefina adicional a una copolimerización aleatoria fue relativamente baja, y el copolímero a base de propileno resultante mostró una resistencia al impacto inferior debido al bajo contenido de un copolímero aleatorio de propileno-etileno (parte de caucho) (véase la Tabla 1).

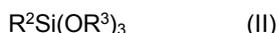
10 Por lo tanto, las realizaciones de la invención proporcionan un método para producir un copolímero a base de propileno que garantiza que se obtiene una excelente actividad de polimerización cuando se homopolimeriza propileno, o copolimeriza propileno y etileno o propileno y una  $\alpha$ -olefina distinta de etileno, y que se pueda producir convenientemente un copolímero a base de propileno que presenta excelente estereoregularidad, excelente rigidez, y excelente resistencia al impacto con alto rendimiento.

## REIVINDICACIONES

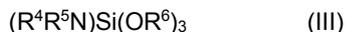
1. Un método para producir un copolímero de bloques a base de propileno, que comprende poner en contacto un catalizador de polimerización de olefinas con propileno, o propileno y una  $\alpha$ -olefina distinta de propileno, y poner en contacto un compuesto donador de electrones (IV), que es un compuesto orgánico que incluye un átomo de oxígeno, con el producto resultante, comprendiendo el catalizador de polimerización de olefinas un componente catalítico sólido para la polimerización de olefinas que comprende titanio, magnesio, un halógeno, y un compuesto donador de electrones interno, un compuesto de organoaluminio representado por una Fórmula general (I), y un compuesto donador de electrones externo representado por una Fórmula general (II) o un compuesto donador de electrones externo representado por una Fórmula general (III),



en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,  $p$  es un número real de acuerdo con  $0 < p \leq 3$ , siempre que una pluralidad de  $R^1$  sea o bien idéntica o bien diferente entre sí, cuando esté presente una pluralidad de  $R^1$ , y  $Q$  es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un átomo de halógeno, siempre que una pluralidad de  $Q$  sea o bien idéntica o bien diferente entre sí, cuando una pluralidad de  $Q$  está presente,



en la que  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo que contiene un átomo de nitrógeno, que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, que está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, y  $R^3$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^3$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí,



en la que  $R^4$  y  $R^5$  son un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 20 carbonos átomos, 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 hidrocarburo aromático 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 está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, siempre que  $R^4$  y  $R^5$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí, y estén unidos opcionalmente entre sí para formar un anillo, y  $R^6$  es un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado 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 hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, siempre que los tres  $R^6$  sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

2. El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto donador de electrones (IV) es un alcohol.

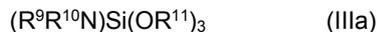
3. El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto donador de electrones (IV) es metanol o etanol.

4. El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (II) es un compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (IIa), o el compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (III) es un compuesto donador de electrones externo representado por la Fórmula general (IIIa),



en la que  $R^7$  es un átomo de hidrógeno, 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 alilo, un grupo alqueno lineal 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 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 que contiene átomo de nitrógeno, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, que está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, y  $R^8$  es 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 alilo, un grupo alqueno lineal 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 cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, siempre que los tres R<sup>8</sup> sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí,



en la que R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son un átomo de hidrógeno, 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 alilo, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 3 a 12 carbonos átomos, 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 que contiene átomo de nitrógeno, que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, que está terminado por un átomo de carbono, o un grupo amino que tiene de 2 a 12 átomos de carbono, siempre que R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí, y estén unidos opcionalmente entre sí para formar un anillo, y R<sup>11</sup> es 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 alilo, un grupo alqueno lineal 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 cicloalqueno que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, siempre que los tres R<sup>11</sup> sean o bien idénticos o bien diferentes entre sí.

5. El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto donador de electrones externo (II) es uno o más compuestos seleccionados de isopropiltrióxosilano, isopropiltrimetoxisilano, n-propiltrióxosilano n-propiltrimetoxisilano, metiltrióxosilano, metiltrimetoxisilano, etiltrióxosilano, etiltrimetoxisilano, n-butiltrióxosilano, n-butiltrimetoxisilano, isobutiltrióxosilano, isobutiltrimetoxisilano, t-butiltrióxosilano, t-butiltrimetoxisilano, ciclopentiltrióxosilano, ciclohexiltrióxosilano, feniltrimetoxisilano, y feniltrióxosilano.

6. El método para producir un copolímero de bloques a base de propileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto donador de electrones externo (III) es uno o más compuestos seleccionados de dietilaminotrióxosilano, dietilaminotrimetoxisilano, dimetilaminotrióxosilano, y dimetilaminotrimetoxisilano.