

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 095**

51 Int. Cl.:

**C07C 31/28** (2006.01)  
**C07C 29/70** (2006.01)  
**C08F 4/02** (2006.01)  
**C08F 4/654** (2006.01)  
**C08F 210/06** (2006.01)  
**C08F 297/08** (2006.01)  
**C07F 3/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2006 E 06731587 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 1873169**

54 Título: **Compuesto de magnesio, componente de catalizador sólido, catalizador de polimerización de etileno y procedimiento para producir polímero de etileno**

30 Prioridad:

**18.04.2005 JP 2005119391**

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

**06.03.2014**

73 Titular/es:

**IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (100.0%)  
1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8321, JP**

72 Inventor/es:

**TANASE, SHOJIRO;  
NODA, HIDEAKI;  
KATAYAMA, KIYOKAZU y  
KONAKAZAWA, TAKEHITO**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PALMERO, Fe**

ES 2 446 095 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

Compuesto de magnesio, componente de catalizador sólido, catalizador de polimerización de etileno y procedimiento para producir polímero de etileno

5

**Campo técnico**

La invención se refiere a un compuesto de magnesio, a un componente de catalizador sólido y a un catalizador para polimerización a base de etileno (denominada "polimerización de etileno"), útil para homopolimerización de etileno y copolimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina, y a un método de producción de los homopolímeros y copolímeros de los mismos.

10

**Antecedentes técnicos**

Hasta ahora, los homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefinas se han producido ampliamente de manera industrial con un catalizador de Ziegler Natta que contiene un compuesto de Ti y compuesto de magnesio.

15

Se usaron cloruro de magnesio y dióxido de magnesio como soporte del sistema de catalizador. En vista de limitaciones de procedimiento (por ejemplo, eficacia de secado fluidizado de polvo) o mejoras en la actividad del catalizador y el aspecto de la película (por ejemplo, reducir cuerpos extraños, denominados ojos de pez o gel en la película) (documento JP-A-H9-194522), se ha llevado a cabo ampliamente una técnica en la que el soporte se pulveriza mecánicamente para su uso. Sin embargo la pulverización del soporte aumenta la cantidad de polvo fino en el polvo de polímero, lo que refleja las propiedades de partículas de soporte. El aumento provoca el problema de bloquear un conducto de transporte de polvo. Además, la fluidez del polvo disminuye debido a la mala forma del polvo, haciendo así que el reactor de polimerización sea inestable.

20

25

En vista de lo anterior, se realizó la invención y un objeto de la invención es proporcionar un compuesto de magnesio, componente de catalizador sólido, catalizador para polimerización de etileno y un método de producción de un polímero de etileno que proporciona un polímero de etileno excelente en cuanto a la distribución de tamaño de partícula y fluidez de polvo de polímero sin afectar al rendimiento del catalizador básico tal como actividad, sensibilidad a hidrógeno y aspecto de película.

30

**Descripción de la invención**

Los inventores encontraron mediante un intenso estudio que el objeto puede obtenerse mediante un catalizador para polimerización de etileno que contiene un organoaluminio y un componente de catalizador sólido que puede obtenerse usando un compuesto de magnesio particular para completar la invención.

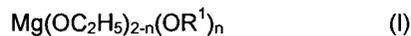
35

La invención proporciona el siguiente compuesto de magnesio, componente de catalizador sólido, catalizador para polimerización de etileno y método de producción de un polímero a base de etileno (denominado "polímero de etileno").

40

(1) Un compuesto de magnesio que puede obtenerse haciendo reaccionar magnesio metálico, etanol, un alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono y al menos uno de un halógeno y un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos-gramo de un átomo de halógeno en relación con un átomo-gramo del magnesio metálico a de 0 a 70°C, que tiene la composición representada por la fórmula (I) y que tiene un diámetro de partícula  $D_{50}$  que corresponde al 50% de la fracción en peso acumulativa de desde 4 hasta 20  $\mu\text{m}$  y un índice de distribución de tamaño de partícula (P) representado por la fórmula (1) de  $P < 4,0$ :

45



50

en la que n es un valor numérico que satisface  $0 < n < 0,35$ ,  $\text{R}^1$  es  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  y m es un número entero de desde 3 hasta 10,

55

$$P = (D_{90}/D_{10}) \quad (1)$$

donde  $D_{90}$  es un diámetro de partícula que corresponde al 90% de la fracción en peso acumulativa y  $D_{10}$  es un diámetro de partícula que corresponde al 10% de la fracción en peso acumulativa.

60

(2) El compuesto de magnesio según (1), en el que el alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono es n-butanol.

(3) El compuesto de magnesio según (1) o (2), en el que el halógeno es yodo.

65

(4) El compuesto de magnesio según uno cualquiera de (1) a (3), en el que el compuesto que contiene halógeno es  $\text{MgCl}_2$ .

(5) El compuesto de magnesio según uno cualquiera de (1) a (4), en el que n es un valor numérico de desde 0,005 hasta 0,3 en la fórmula (I).

5 (6) Un componente de catalizador sólido para polimerización de etileno que puede obtenerse haciendo reaccionar los siguientes componentes (a) y (b):

(a) el compuesto de magnesio según uno cualquiera de (1) a (5)

10 (b) un compuesto de titanio representado por la siguiente fórmula (II)



15 en la que X es un átomo de halógeno, R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbonado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, los R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y s es un número entero de desde 0 hasta 4.

(7) El componente de catalizador sólido para polímeros de etileno según (6), que puede obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de halógeno (c) además de los componentes (a) y (b).

20 (8) El componente de catalizador sólido para polímeros de etileno según (7), en el que el compuesto de halógeno (c) es tetracloruro de silicio.

(9) El componente de catalizador sólido para polímeros de etileno según (7) u (8), que puede obtenerse haciendo reaccionar los componentes (a), (b), (c) y un alcohol (d).

25 (10) El componente de catalizador sólido para polímeros de etileno según (9), en el que el alcohol (d) es isopropanol.

(11) Un catalizador para polimerización de etileno que comprende los siguientes componentes (A) y (B):

30 (A) el componente de catalizador sólido según uno cualquiera de (7) a (10)

(B) un compuesto de organoaluminio.

35 (12) Un método de producción de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina usando el catalizador para polimerización de etileno según (11).

40 La invención puede proporcionar un catalizador para polimerización de etileno excelente en cuanto a rendimiento de polvo de polímero y aspecto de película con una alta actividad y una buena sensibilidad a hidrógeno, y un método de producción de un polímero de etileno usando un compuesto de magnesio particular.

La figura 1 es un dibujo que muestra un ejemplo de la elipse que se aproxima a la partícula de compuesto de magnesio de la invención.

45 La figura 2 es un dibujo que muestra un método de producción de un catalizador para polimerización de etileno de la invención.

### Mejor modo de llevar a cabo la invención

50 El método de producción de polimerización de etileno de la invención usa un catalizador que incluye un componente de catalizador sólido (A) y un componente de organoaluminio (B).

A continuación se describirá cada componente de catalizador, método de preparación, método de polimerización, etcétera.

55 [I] Componentes de catalizador respectivos

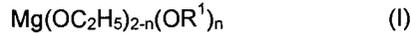
(A) Componentes de catalizador sólidos

60 El componente de catalizador sólido puede obtenerse haciendo reaccionar el siguiente compuesto de magnesio (a), compuesto de titanio (b), y si es necesario, haluro (c), y si es adicionalmente necesario, alcohol (d).

(a) Compuesto de magnesio

65 El compuesto de magnesio de la invención puede obtenerse haciendo reaccionar magnesio metálico, etanol, un alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono y un halógeno y/o un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos-gramo de un átomo de halógeno en relación con un átomo-gramo del magnesio

metálico a de 0 a 70°C, que tiene una composición representada por la fórmula (I),



5 en la que n es un valor numérico que satisface  $0 < n < 0,35$ ,  $\text{R}^1$  es  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  y m es un número entero de desde 3 hasta 10.

10 En la invención, el compuesto de magnesio (a) se usa como soporte para el componente de catalizador sólido para polimerización de etileno (A). El soporte puede consistir sustancialmente en el compuesto de magnesio (a) de la fórmula (I).

15 En este caso, el término "sustancialmente" significa que se incluye no sólo el caso en el que el soporte consiste puramente en el compuesto de magnesio de  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2-n}(\text{OR}^1)_n$ , sino también el caso en el que el soporte contiene adicionalmente impurezas infinitesimales (por ejemplo, un caso en el que un complejo de alcohol de un haluro de magnesio tal como  $\text{MgI}_2$  se adhiere a la superficie del soporte, en la que se agregan cristalizaciones en placa de  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2-n}(\text{OR}^1)_n$  para permitir que tengan una forma casi esférica, y similares). En la invención, aunque se contengan impurezas, cuando la pureza de  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2-n}(\text{OR}^1)_n$  es de al menos el 95%, puede usarse como soporte. Una pureza preferida es de al menos el 98%, una pureza más preferida es de al menos el 99%.

20 n es preferiblemente desde 0,005 hasta 0,3.

$\text{R}^1$  tal como se representa por  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  es preferiblemente n- $\text{C}_3\text{H}_7$ , n- $\text{C}_4\text{H}_9$ , n- $\text{C}_5\text{H}_{11}$ , n- $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , n- $\text{C}_7\text{H}_{15}$  y n- $\text{C}_8\text{H}_{17}$ .

25 Los alcoholes que tienen desde 3 hasta 10 átomos de carbono usados en la invención incluyen n-propanol, i-propanol, n-butanol, sec-butanol, i-butanol, t-butanol, 3-metilbutanol, n-pentanol, ciclopentanol, 2-metilpentanol, 3-metilpentanol, n-hexanol y ciclohexanol. Los alcoholes preferidos incluyen n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol y n-octanol. Se prefiere particularmente n-butanol.

30 Aunque la pureza y el contenido en agua del etanol y del alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono no están particularmente limitados, cuando se usa un alcohol que tiene un alto contenido en agua, se forma hidróxido de magnesio sobre la superficie del magnesio metálico; por tanto, se usa preferiblemente un alcohol que tiene un contenido en agua del 1% o menos, particularmente de 2.000 ppm o menos. Además, con el fin de alcanzar una morfología mejor, cuanto menor es el contenido en agua, más se prefiere, y generalmente, se desea un alcohol que tiene un contenido en agua de 200 ppm o menos.

35 Aunque la cantidad total de etanol y alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono no está particularmente limitada, se usa preferiblemente en una cantidad de desde 2 hasta 100 moles en relación con un mol del magnesio metálico, de manera particularmente preferible en una cantidad de desde 5 hasta 50 moles. Cuando la cantidad de alcohol es demasiado grande, puede reducirse el rendimiento del compuesto de magnesio (a) que tiene una buena morfología, y cuando la cantidad de alcohol es demasiado pequeña, puede no ser posible una agitación suave en un recipiente de reacción. Sin embargo, no se limita en cuanto a la razón molar.

45 Aunque las clases del halógeno no están particularmente limitadas, se prefiere cloro, bromo o yodo, particularmente yodo. Las clases del compuesto que contiene halógeno no están limitadas, y puede usarse cualquier compuesto que contiene un átomo de halógeno. En este caso, aunque las clases del átomo de halógeno no están particularmente limitadas, se prefiere cloro, bromo o yodo. Entre los compuestos que contienen halógeno, se prefieren particularmente compuestos metálicos que contienen halógeno. Como compuesto que contiene halógeno, se usan adecuadamente, de manera específica,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgI}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ ,  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{I}$ ,  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$  y similares. De estos, se prefiere particularmente  $\text{MgCl}_2$ . El estado, la forma, la granularidad y similares del compuesto que contiene halógeno no están particularmente limitados, puede usarse cualquier compuesto, por ejemplo, puede usarse en el estado de la disolución en un disolvente alcohólico (por ejemplo, etanol).

50 La cantidad del halógeno o del compuesto que contiene halógeno como átomo de halógeno por mol del magnesio metálico es de 0,0001 átomos-gramo o más, preferiblemente 0,0005 átomos-gramo o más, más preferiblemente 0,001 átomos-gramo o más de un átomo de halógeno. Cuando la cantidad del halógeno es inferior a 0,0001 átomos-gramo, no hay ninguna diferencia con respecto a un caso en el que se usa halógeno como iniciador de reacción, y cuando el compuesto de magnesio (a) obtenido se usa como soporte de catalizador, el catalizador puede tener una escasa actividad de catalizador o un polímero producido puede tener una morfología defectuosa y similares. Aunque el límite superior de la(s) cantidad(es) del halógeno y/o del compuesto que contiene halógeno no está específicamente limitado, el límite superior puede seleccionarse apropiadamente siempre que pueda obtenerse el compuesto de magnesio (a) deseado. Generalmente, el límite superior anterior se fija a menos de 0,06 átomos-gramo.

65 En la invención, los halógenos o los compuestos que contienen halógeno pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más halógenos o compuestos que contienen halógeno. Además, el halógeno y el compuesto que contiene halógeno pueden usarse en combinación. Cuando se usan dos o más clases del halógeno y del

compuesto que contiene halógeno en combinación, la cantidad de átomos de halógeno totales es la misma que anteriormente.

5 Una reacción de magnesio metálico, alcohol, halógeno y/o compuesto que contiene halógeno puede llevarse a cabo mediante un método conocido excepto porque la reacción se lleva a cabo a de 0 a 70°C usando etanol y un alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono en combinación como alcohol. Se obtiene un compuesto de magnesio haciendo reaccionar hasta que no se genera más gas hidrógeno (habitualmente se necesitan de 10 a 30 horas).

10 Específicamente, cuando se usa yodo como halógeno, de manera que se añade yodo en un estado sólido a la disolución en alcohol del magnesio metálico, y después va seguido por reacción con calor; que se añade gota a gota la disolución en alcohol de yodo a la disolución en alcohol del magnesio metálico, seguido por calentamiento; o que mientras se calienta la disolución en alcohol del magnesio metálico, se añade gota a gota la disolución en alcohol de yodo a la disolución en alcohol del magnesio metálico, seguido por reacción.

15 Cada método se lleva a cabo preferiblemente en la atmósfera de un gas inerte (por ejemplo, gas nitrógeno o gas argón) y opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico inerte (por ejemplo, hidrocarburo saturado tal como n-hexano).

20 No se requiere cargar toda la cantidad de cada uno del magnesio metálico, el alcohol y el halógeno de una vez desde el principio, y pueden dividirse y cargarse parcialmente. En una realización particularmente preferida, el alcohol se carga totalmente al principio, el magnesio metálico se divide en varias porciones y tales porciones se cargan por separado. En esta realización, puede evitarse la generación de una gran cantidad de gas hidrógeno, lo que es deseable en vista de la seguridad. Además, puede reducirse el tamaño de un recipiente de reacción. Además, también se hace posible evitar la disipación de alcohol y halógeno provocada por la generación momentánea de una gran cantidad de gas hidrógeno. Aunque el número de porciones divisionales puede determinarse teniendo en cuenta el tamaño del recipiente de reacción y no está especialmente limitado, de manera adecuada cada uno se divide generalmente en de cinco a diez porciones en vista de la dificultad de los procedimientos.

30 Además, la reacción puede llevarse a cabo mediante uno cualquiera de un método discontinuo y un método continuo. Además, puede emplearse un método variante en el que toda la cantidad del alcohol se carga al principio, se añade una pequeña cantidad del magnesio metálico al alcohol, se retira un producto formado mediante una reacción separándolo a otro recipiente, después, se carga una pequeña cantidad del magnesio metálico, y se repiten estos procedimientos.

40 En la invención, es importante llevar a cabo la reacción anteriormente mencionada a de 0 a 70°C, preferiblemente a de 20 a 50°C. Cuando la temperatura es superior a esta, la distribución de tamaño de partícula del compuesto de magnesio se vuelve amplia. Cuando es inferior, la reactividad del alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono disminuye dando una forma defectuosa. Casi no se muestran los efectos ventajosos de la invención, lo cual no es deseable.

45 Es importante controlar la composición del compuesto de magnesio que puede obtenerse mediante reacción anteriormente mencionada dentro de un intervalo de  $0 < n < 0,35$  en la fórmula (I). Cuando la composición no se encuentra dentro del intervalo, la naturaleza del compuesto de magnesio se aproxima a la de dietóxido de magnesio o un dialcóxido de magnesio que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono y casi no se muestran los efectos ventajosos de la invención, lo cual no es deseable.

50 Con el fin de controlar la composición en un intervalo de  $0 < n < 0,35$ , la reacción se lleva a cabo a de 0 a 70°C a una razón molar de un alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono con respecto a etanol de desde 0,001 hasta 0,3.

55 En la invención, cuando se produce el compuesto de magnesio (a), es posible controlar libremente el diámetro de partícula seleccionando la cantidad del halógeno y/o compuesto que contiene halógeno. El compuesto de magnesio (a) de la invención tiene preferiblemente un diámetro de partícula promedio  $D_{50}$  ( $D_{50}$  es un diámetro de partícula que corresponde al 50% de la fracción en peso acumulativa) de desde 4 hasta 20  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente desde 5 hasta 10  $\mu\text{m}$ .

60 El índice de distribución de diámetro de partícula (P) representado por la siguiente fórmula del compuesto de magnesio (a) de la invención es preferiblemente de  $P < 4,0$  y más preferiblemente de  $P < 3,5$ .

$$P = (D_{90}/D_{10}) \quad (1)$$

65 donde  $D_{90}$  es un diámetro de partícula que corresponde al 90% de la fracción en peso acumulativa y  $D_{10}$  es un diámetro de partícula que corresponde al 10% de la fracción en peso acumulativa.

Con el fin de hacer que el índice de distribución de tamaño de partícula (P) sea inferior a 4,0, la reacción se lleva a cabo a de 0 a 70°C a una razón molar de un alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono con respecto a etanol de desde 0,001 hasta 0,3.

- 5 El compuesto de magnesio (a) tiene preferiblemente una suavidad (Sm) representada por la siguiente fórmula inferior a 1,20.

$$Sm = (L^1/L^2)^3 \quad (1)$$

- 10 donde L<sup>1</sup> es una longitud circunferencial de una vista de proyección de una partícula de compuesto de magnesio determinada fotografiando con un microscopio electrónico de barrido y después un procesamiento de imágenes, y L<sup>2</sup> es una longitud circunferencial de una elipse que tiene un área igual al área de proyección de la partícula de compuesto de magnesio y que se aproxima al contorno de la partícula de compuesto de magnesio de manera que cuando se envuelve la partícula de compuesto de magnesio sobre la elipse, la suma de las áreas dentro y fuera del contorno de la elipse entre las secciones rodeadas por el contorno de la partícula de compuesto de magnesio y el contorno de la elipse se vuelve mínima.

En la figura 1 se muestra un ejemplo de la elipse que se aproxima al compuesto de magnesio (a).

- 20 Con el fin de hacer que la suavidad sea inferior a 1,20, en la producción del compuesto de magnesio (a), la reacción se lleva a cabo a de 0 a 70°C a una razón molar de un alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono con respecto a etanol de 0,001 a 0,3.

- 25 Cuando se usa el compuesto de magnesio (a) obtenido para la siguiente producción de compuesto de metal de transición (A), puede usarse el compuesto secado o el compuesto lavado con un disolvente inerte tal como heptano tras la filtración. En cada caso, el compuesto de magnesio (a) obtenido puede usarse en las siguientes etapas sin someterlo a pulverización o clasificación para uniformizar la distribución de tamaño de partícula. Además, el compuesto de magnesio (a) tiene una forma casi esférica, una distribución de tamaño de partícula definida y una pequeña variación de esfericidad entre las partículas.

- 30 El compuesto de magnesio puede usarse individualmente o en una combinación de dos clases o más. Además, puede usarse en el estado soportado sobre un soporte tal como sílice, alúmina o poliestireno, y como mezcla con un halógeno o similar.

- 35 (b) Compuesto de titanio

Aunque no está especialmente limitado, puede usarse preferiblemente el compuesto representado por la fórmula general (II).



en la que X es un átomo de halógeno, los R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbonado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, s es un número entero de desde 0 hasta 4.

- 45 En la fórmula general (II) anterior, X indica un átomo de halógeno, y de los átomos de halógeno, se prefiere un átomo de cloro o un átomo de bromo y se prefiere particularmente un átomo de cloro.

- 50 R<sup>2</sup> indica un grupo hidrocarbonado, que puede ser un grupo saturado o un grupo insaturado, que puede tener una cadena lineal, cadena ramificada o estructura cíclica. Como R<sup>2</sup>, se prefieren un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo cicloalqueno, un grupo arilo, un grupo aralquilo y similares, y se prefiere particularmente un grupo alquilo de cadena lineal o de cadena ramificada. Cuando está presente una pluralidad de grupos como -OR<sup>2</sup>, pueden ser iguales o diferentes unos de otros. Los ejemplos específicos de R<sup>2</sup> incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, alilo, butenilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, fenilo, toliilo, bencilo y fenetilo. s es preferiblemente un número entero de desde 0 hasta 2 y más preferiblemente desde 0 hasta 1.

- 55 Los ejemplos específicos de los compuestos de titanio que contienen halógeno de la fórmula general (II) anteriormente mencionada incluyen tetraalcoxi-titanio tal como tetrametoxititanio, tetraetoxititanio, tetra-n-propoxititanio, tetraisopropoxititanio, tetra-n-butoxititanio, tetraisobutoxititanio, tetraciclohexiloxititanio y tetrafenoxititanio; tetrahaluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio; trihaluros de alcoxititanio tales como tricloruro de metoxititanio, tricloruro de etoxititanio, tricloruro de propoxititanio, tricloruro de n-butoxititanio y tribromuro de etoxititanio; dihaluros de dialcoxititanio tales como dicloruro de dimetoxititanio, dicloruro de dietoxititanio, dicloruro de diisopropoxititanio, dicloruro de di-n-propoxititanio y dibromuro de dietoxititanio; y monohaluros de trialcoxititanio tales como cloruro de trimetoxititanio, cloruro de trietoxititanio, cloruro de triisopropoxititanio, cloruro de tri-n-propoxititanio y cloruro de tri-n-butoxititanio. De estos, se prefieren compuestos de titanio altamente halogenados, y se prefiere particularmente tetracloruro de titanio, en vista

de la actividad de polimerización. Estos compuestos de titanio que contienen halógeno pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más compuestos.

(c) Haluro

5

En la invención, se usa un haluro si es necesario. El haluro incluye tetracloruro de silicio, tetrabromuro de silicio, tetracloruro de estaño y cloruro de hidrógeno, y de estos, se prefiere particularmente tetracloruro de silicio. Estos haluros pueden usarse individualmente o como combinación de dos o más haluros.

10 (d) Alcohol

En la invención, si es necesario, se emplea alcohol (e). Puede emplearse un alcohol alifático lineal o ramificado o un alcohol cíclico alifático. Los ejemplos específicos incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, amilalcohol, octanol y ciclopentanol. De estos, se prefiere particularmente isopropanol.

15

(B) Compuesto de organoaluminio

Aunque no está específicamente limitado, el compuesto de organoaluminio (B) puede seleccionarse preferiblemente de un compuesto de organoaluminio que tiene un grupo alquilo, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno y un grupo alcoxilo, aluminóxano, o una mezcla de estos. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen compuestos de trialquilaluminio tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio y triocetilaluminio; monocloruros de dialquilaluminio tales como monocloruro de dietilaluminio, monocloruro de diisopropilaluminio, monocloruro de diisobutilaluminio y monocloruro de dioctilaluminio; sesquihaluros de alquilaluminio tales como sesquicloruro de etilaluminio; y aluminóxanos lineales tales como metilaluminóxano. De estos compuestos de organoaluminio, se prefiere trialquilaluminio que tiene un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y se prefieren particularmente trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio y triisobutilaluminio. Estos compuestos de organoaluminio pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más de los mismos en combinación.

20

25

[II] Preparación de componente de catalizador sólido

30

Como método de preparación del componente de catalizador sólido (A), pueden ponerse en contacto el compuesto de magnesio (a), el compuesto de titanio (b), y, si es necesario, el haluro (c) y, si es necesario, el alcohol (d) y hacerse reaccionar entre sí. Además, estos compuestos se ponen preferiblemente en contacto y se hacen reaccionar entre sí en las cantidades de los mismos y en la condición con las operaciones tal como sigue:

35

Cuando el componente de catalizador sólido se obtiene usando el compuesto de magnesio y el compuesto de titanio, se dispersa el compuesto de magnesio en un disolvente inerte. Puede usarse cualquier disolvente inerte que es inerte con respecto al compuesto de magnesio y al componente de catalizador sólido, por ejemplo, pueden usarse diversos disolventes tales como hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos aromáticos. Se prefieren específicamente butano, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, tolueno, etilbenceno y similares. La cantidad del compuesto de magnesio no está particularmente limitada, pero es preferiblemente de 50 a 500 g en relación con un litro de un disolvente en vista de conveniencias de manipulación.

40

A continuación se añade el compuesto de titanio a este sistema dispersado, y entonces se hace reaccionar a una temperatura de desde 0 hasta 200°C, preferiblemente desde 50 hasta 150°C con agitación a una presión de presión atmosférica o compresión. El compuesto de titanio se añade generalmente en una cantidad molar igual o superior a la del compuesto de magnesio, de manera específicamente preferible de 1 a 20 veces o más la cantidad molar del mismo, de manera particularmente preferible de 1,5 a 10 veces la cantidad molar del mismo. El tiempo de reacción es generalmente de 5 minutos a 10 horas, preferiblemente de 30 minutos a 8 horas, dependiendo de la temperatura de reacción.

50

Cuando el componente de catalizador sólido se obtiene poniendo en contacto el compuesto de magnesio, el compuesto de titanio, el compuesto de halógeno y, si es necesario, el alcohol, se dispersa el compuesto de magnesio en un disolvente inerte. Pueden usarse los disolventes inertes anteriormente mencionados. A continuación se hace reaccionar el compuesto de halógeno y, si es necesario, el alcohol con el sistema dispersado a una determinada temperatura durante un periodo de tiempo determinado con agitación para modificar el compuesto de magnesio. El compuesto de halógeno se añade generalmente a una razón de halógeno/magnesio (razón atómica) de 1,5 o menos, preferiblemente de 0,2 a 1,5, de manera particularmente preferible de 0,5 a 1,5. Si la razón está fuera del intervalo, la actividad, la sensibilidad a hidrógeno y la forma de polvo pueden degradarse de manera desventajosa. El alcohol se añade generalmente a una razón de OH/magnesio (razón atómica) de 0,1 o más. El límite superior del mismo no está particularmente limitado pero el uso en una gran cantidad es un desperdicio de alcohol. Por tanto el límite superior de OH/alcohol (razón atómica) es generalmente de 1. En el caso en el que la cantidad de alcohol usada es inferior a este límite, pueden no potenciarse la actividad de polimerización y la densidad aparente del polímero.

55

60

65

La temperatura de reacción es generalmente de 0 a 150°C, preferiblemente de 20 a 100°C. El tiempo de reacción es

5 generalmente de 5 minutos a 5 horas, preferiblemente de 30 minutos a 3 horas, dependiendo de la temperatura de reacción. El orden de contacto de los compuestos en la reacción anterior no es importante. Por ejemplo, los componentes pueden entrar en contacto entre sí en presencia de un disolvente inerte tal como hidrocarburos. Alternativamente cada uno de los componentes se diluye previamente con un disolvente inerte tal como hidrocarburos y después se ponen en contacto.

10 Tras modificar el compuesto de magnesio, se añade adicionalmente un compuesto de titanio y se hace reaccionar con agitación a de 0 a 200°C, preferiblemente de 50 a 150°C a una presión de atmósfera o compresión. El compuesto de titanio se añade generalmente en una cantidad molar igual o superior a la del compuesto de magnesio, preferiblemente una cantidad en exceso, específicamente de 1 a 20 veces o más la cantidad molar del mismo, de manera particularmente preferible de 1,5 a 10 veces la cantidad molar del mismo. El tiempo de reacción es generalmente de 5 minutos a 10 horas, preferiblemente de 30 minutos a 8 horas, dependiendo de la temperatura de reacción.

15 Tras la reacción anterior, se separa un componente de catalizador sólido del producto de reacción y se lava. Puede usarse cualquier disolvente de lavado que es inerte con respecto al componente de catalizador sólido, pueden usarse diversos disolventes tales como hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos e hidrocarburos aromáticos. Se prefieren específicamente butano, pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, tolueno, etilbenceno y similares. Además, aunque el método de lavado no está particularmente limitado, se prefieren métodos tales como decantación y filtración. Aunque la cantidad del disolvente inerte usado, el periodo de tiempo de lavado y el número de veces de lavado tampoco están particularmente limitados, el disolvente se usa habitualmente en una cantidad de desde 100 hasta 100.000 ml, preferiblemente desde 1.000 hasta 50.000 ml en relación con un mol del compuesto de magnesio, y el contacto se lleva a cabo habitualmente durante de un minuto a 24 horas, preferiblemente durante de 10 minutos a 6 horas. Cuando la razón del disolvente está fuera del intervalo anteriormente mencionado, puede no llevarse a cabo completamente el lavado. Aunque la presión en el momento de lavado varía dependiendo de la clase de disolvente, la temperatura de lavado y similares, el lavado se lleva a cabo habitualmente a una presión dentro del intervalo de desde 0 hasta 5 MPa, preferiblemente desde 0 hasta 1 MPa. Además, durante la operación de lavado, preferiblemente se lleva a cabo agitación desde el punto de vista de la uniformidad del lavado y la eficacia del lavado. El componente de catalizador sólido así obtenido puede almacenarse en el estado secado o en un disolvente inerte tal como hidrocarburos.

### [III] Polimerización

35 Específicamente, se añaden el componente de catalizador sólido (A) y el organoaluminio (B) anteriormente mencionados a un sistema de polimerización como componentes de catalizador. Entonces, se introducen en el mismo etileno, o etileno y  $\alpha$ -olefina. La  $\alpha$ -olefina usada en la copolimerización de etileno se representa por la siguiente fórmula (III):



40  $R_3$  es un hidrocarburo y el grupo hidrocarbonado puede estar saturado o insaturado, puede ser lineal o ramificado, o puede ser cíclico. Los ejemplos específicos de la  $\alpha$ -olefina incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclohexano, butadieno, isopreno, piperileno, y similares. Entre las olefinas, se prefieren 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 1-deceno. Estas  $\alpha$ -olefinas pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más de las mismas en combinación. La cantidad de  $\alpha$ -olefina se introduce habitualmente en una cantidad dentro de un intervalo de desde el 0,2 hasta el 5% en peso en relación con etileno.

50 El método de polimerización y el tipo de la polimerización de olefina no están especialmente limitados, y puede emplearse una cualquiera de polimerización en disolución, polimerización en suspensión y polimerización en fase gaseosa. Además, puede emplearse una cualquiera de una polimerización discontinua y una polimerización continua, y puede emplearse polimerización en dos etapas o polimerización en múltiples etapas que se llevan a cabo en diferentes condiciones.

55 La cantidad del componente de catalizador no está particularmente limitada, cuando se emplea polimerización en disolución o polimerización en suspensión, el componente de catalizador sólido (A) se usa en una cantidad tal que la cantidad de átomos de titanio por litro del volumen de reacción está generalmente en el intervalo de 0,00005 a 1 mmol. El compuesto de organoaluminio (B) se usa en una cantidad tal que la razón atómica de aluminio/titanio está generalmente en el intervalo de desde 5 hasta 1.000, preferiblemente desde 15 hasta 200. Alternativamente, tras mezclarse y ponerse en contacto los componentes de catalizador (A) y (B) usados en la invención en la razón predeterminada, pueden polimerizarse inmediatamente etileno y una olefina, o se someten los componentes de catalizador a maduración durante aproximadamente desde 0,2 hasta 3 horas tras la operación de contacto, entonces pueden polimerizarse etileno y una olefina. La presión de etileno del sistema de reacción es generalmente de desde la presión atmosférica hasta 10 MPa, preferiblemente desde 0,5 hasta 5 MPa. La temperatura de reacción es generalmente de desde 20 hasta 200°C, preferiblemente desde 50 hasta 150°C. El tiempo de reacción es generalmente de desde 5 minutos hasta 10 horas, preferiblemente desde 30 minutos hasta 5 horas. Aunque el peso

molecular puede controlarse mediante las condiciones de polimerización incluyendo la temperatura de polimerización, la concentración de catalizador y la razón molar de catalizador, se controla eficazmente en presencia de hidrógeno.

5 **Ejemplos**

La invención se explicará específicamente con referencia a los ejemplos, aunque no debe limitarse la invención a los ejemplos. Las características del compuesto de magnesio (soporte) y del polímero se evaluaron según los siguientes métodos.

10

(1)  $D_{50}$  del compuesto de magnesio

15 Se suspendió un compuesto de magnesio en un hidrocarburo, y en este estado, se midió el compuesto de magnesio para determinar los diámetros de partícula mediante un método de dispersión de la luz. Se trazó en un papel de probabilidad normal logarítmico la distribución de diámetro de partícula determinada mediante la medición, y se tomó un diámetro de partícula del 50% como  $D_{50}$ .

(2) Índice de distribución de tamaño de partícula (P) del compuesto de magnesio

20 Usando el diámetro de partícula del 10% ( $D_{10}$ ) y el diámetro de partícula del 90% ( $D_{90}$ ) obtenidos mediante el mismo método que en (1) anteriormente mencionado, se calculó el índice de distribución de tamaño de partícula a partir de la siguiente expresión (1).

$$P = (D_{90}/D_{10}) \quad (1)$$

25

(3) Suavidad ( $S_m$ ) del compuesto de magnesio

30 Se tomó una fotografía de un compuesto de magnesio secado usando un microscopio electrónico de barrido (nombre comercial: JSM-25SIII, producto de JEOL) de 300 aumentos a un voltaje de aceleración de 5 KV, para obtener un negativo. Después se sometió el negativo a procesamiento de imágenes mediante un método de transmisión. Se cortaron partículas equivalentes a un área de 20 píxeles (cubriendo un píxel un área de  $1,389 \mu\text{m} \times 1,389 \mu\text{m}$ ) o menor y se llevó a cabo el procesamiento de imágenes con un analizador de imágenes (Nexus Co., Ltd.) con respecto a aproximadamente 2.000 partículas restantes. En una vista proyectada de una partícula, se superpuso sobre la partícula una elipse que tenía un área igual al área proyectada de la partícula y similar a la partícula y se aproximó la elipse de tal manera que la suma total de las áreas dentro y fuera del contorno de la elipse entre las zonas de partes definidas por los contornos de la elipse y la partícula era lo más pequeña posible. Se determinaron las longitudes circunferenciales  $L^1$  de la partícula y las longitudes circunferenciales  $L^2$  de la elipse, y se calculó la suavidad basándose en la siguiente expresión (2)

40

$$S_m = (L^1/L^2)^3 \quad (1)$$

45 donde  $L^1$  es la longitud circunferencial de una vista de proyección de una partícula de compuesto de magnesio determinada fotografiando con un microscopio electrónico de barrido y después un procesamiento de imágenes, y  $L^2$  es la longitud circunferencial de una elipse que tiene un área igual al área de proyección de la partícula de compuesto de magnesio y que se aproxima al contorno de la partícula de compuesto de magnesio de tal manera que cuando se envuelve la partícula de compuesto de magnesio sobre la elipse, la suma de las áreas dentro y fuera del contorno de la elipse entre las secciones rodeadas por el contorno de la partícula de compuesto de magnesio y el contorno de la elipse se vuelve mínima.

50

(4) n en  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2-n}(\text{OR})_n$

Se añadió una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1,2 N a un soporte, se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 24 horas para descomponer el soporte y se determinó cuantitativamente la cantidad de alcohol correspondiente mediante cromatografía de gases para determinar n.

55

(5)  $D_{50}'$  del polvo de polímero

Se trazó en un papel de probabilidad normal logarítmico la distribución de tamaño de partícula de polvo de polímero medida con tamices convencionales, y se tomó un diámetro de partícula del 50% como  $D_{50}'$ .

60

(6) Índice de distribución de tamaño de partícula (P') del polvo de polímero

65 Usando el diámetro de partícula del 10% ( $D_{10}'$ ) y el diámetro de partícula del 90% ( $D_{90}'$ ) obtenidos mediante el mismo método que en (5) anteriormente mencionado, se calculó el índice de distribución de tamaño de partícula a partir de la siguiente expresión (3).

$$P' = (D_{90}'/D_{10}') \quad (3)$$

Como la cantidad de polvo fino es grande, el valor de P se vuelve grande.

5 (7) Cantidad de polvo de polímero fino ( $\leq 50 \mu\text{m}$ )

En la distribución de tamaño de partícula obtenida en (5) anteriormente mencionado, se tomó el peso de polvo que tiene un diámetro de partícula de  $50 \mu\text{m}$  o menos como la cantidad de polvo fino.

10 (8) Suavidad del polvo de polímero ( $S_{m'}$ )

15 Se tomó una fotografía de un polvo de polímero con un microscopio de polarización (nombre comercial: BHS-751P, suministrado por Olympus Corporation) de 150 aumentos y se sometió a procesamiento de imágenes. Se cortaron partículas con un área equivalente a 20 píxeles (cubriendo un píxel un área de  $0,0813 \text{ mm} \times 0,0813 \text{ mm}$ ) o menor, y se llevó a cabo el procesamiento de imágenes con un analizador de imágenes (suministrado por Nexsus Co., Ltd.) con respecto a aproximadamente 2.000 partículas restantes. En una vista proyectada de un polvo de polímero, se superpuso sobre el polvo de polímero una elipse que tenía un área igual al área proyectada del polvo de polímero y similar al polvo de polímero y se aproximó la elipse de tal manera que la suma total de las áreas dentro y fuera del contorno de la elipse entre las zonas de partes definidas por los contornos de la elipse y el polvo de polímero era lo más pequeña posible. Se determinaron las longitudes circunferenciales  $L^3$  del polvo de polímero y las longitudes circunferenciales  $L^4$  de la elipse, y se calculó la suavidad basándose en la siguiente expresión (4).

$$S_{m'} = (L^3/L^4)^3 \quad (4)$$

25 donde  $L^3$  es la longitud circunferencial de una vista de proyección de un polvo de polímero determinada fotografiando con un microscopio electrónico de barrido y después un procesamiento de imágenes, y  $L^4$  es la longitud circunferencial de una elipse que tiene un área igual al área de proyección del polvo de polímero y que se aproxima al contorno de la partícula de tal manera que cuando se envuelve la partícula sobre la elipse, la suma de las áreas dentro y fuera del contorno de la elipse entre las secciones rodeadas por el contorno de la partícula y el contorno de la elipse se vuelve mínima.

30 (9) Densidad aparente (AD)

Medida según la norma JIS K6721.

35 (10) Ángulo de reposo

Se hizo que cayera una cantidad predeterminada de una muestra sobre un disco, se puso una línea de medición en línea con el ángulo de una pila y se midió el ángulo con un aparato de medición del ángulo de reposo de tipo plataforma giratoria, y se tomó el ángulo como el ángulo de reposo.

El ángulo de reposo significa que cuanto menor es el valor del mismo, mayor es la fluidez de un polvo de polímero.

40 (11) Ojo de pez

45 Se secó un polímero obtenido y se conformó como una película mediante un método de conformación por inflado (grosor:  $6 \mu\text{m}$ , razón de soplado: 1,5). Se obtuvieron tres películas de  $10 \times 10 \text{ cm}$  como muestras a partir de la película y se contó visualmente el número total de ojos de pez para la evaluación.

50 (12) Índice de fusión (MI) (g/10 minutos)

Se midió a una temperatura de  $190^\circ\text{C}$  con una carga de  $2.160 \text{ g}$  según la norma JIS K7210.

[Ejemplo 1]

55 (1) Preparación de compuesto de magnesio

60 Se purgó con nitrógeno un reactor con aleta Maxblend que tenía un volumen interno de 1 litro y se vertieron  $608 \text{ ml}$  ( $10,4 \text{ mol}$ ) de etanol deshidratado,  $67,7 \text{ ml}$  ( $0,74 \text{ mol}$ ) de n-butanol,  $0,18 \text{ g}$  ( $1,4 \text{ miliátomos-gramo}$ ) de yodo y  $36,0 \text{ g}$  ( $1,48 \text{ miliátomos-gramo}$ ) de magnesio metálico en el reactor con aleta de pala "MAXBLEND®" y se dejó reaccionar a una temperatura de reflujo ( $30^\circ\text{C}$ ) con agitación ( $1.000 \text{ rpm}$ ) hasta que no se generó más hidrógeno del sistema, para dar un compuesto de magnesio.

65 (2) Preparación de componente de catalizador sólido

Se purgó con nitrógeno un matraz de tres bocas que tenía un volumen interno de  $0,5 \text{ litros}$  y equipado con un

5 agitador y se colocaron 15 g (131 mmol) del compuesto de magnesio obtenido en (1) anterior y 350 ml de hexano en el matraz de tres bocas. Se añadieron 4,9 ml (43 mmol) de tetracloruro de silicio y 4,9 ml (64 mmol) de isopropanol a la mezcla con agitación y se hicieron reaccionar a 70°C durante 2 horas. Después se añadieron 36 ml (0,33 mol) de tetracloruro de titanio y se hicieron reaccionar a 70°C durante 6 horas, seguido por lavado con hexano para dar un componente de catalizador sólido.

(3) Polimerización de etileno

10 Se secó completamente un autoclave fabricado de acero inoxidable que tenía un volumen interno de 7 litros y equipado con un agitador y se purgó con nitrógeno y se colocaron en el mismo 2,5 litros de hexano deshidratado. Además, se añadieron 2,5 mmol de trietilaluminio y se añadió el componente de catalizador sólido preparado en (2) anterior en una cantidad de 0,25 mmol en cuanto a átomos de Ti. Se introdujo hidrógeno hasta 0,3 MPa y después se introdujo de manera continua etileno para alcanzar una presión total de 0,55 MPa. Se llevó a cabo la polimerización a 85°C durante 60 minutos con agitación. Después se redujo la temperatura hasta 40°C.

15 A continuación, tras añadir 2,5 litros de hexano deshidratado, se introdujeron 0,0001 MPa de hidrógeno y 20 g de 1-buteno y entonces se introdujo etileno para alcanzar la presión total de 0,33 MPa. Se llevó a cabo la polimerización a 80°C durante 30 minutos con agitación. Los resultados se muestran en la tabla 1.

20 En la tabla, la primera actividad es la actividad de la primera etapa de polimerización y el primer MI es el MI del polímero obtenido en la primera etapa.

[Ejemplo 2]

25 (1) Se repitió la preparación de compuesto de magnesio del ejemplo 1(1) excepto porque se usaron 0,068 g (1,4 miliátomos-gramo) de cloruro de magnesio anhidro en lugar de yodo.

(2) Se repitió la preparación de componente de catalizador sólido del ejemplo 1(2) excepto porque se usó el compuesto de magnesio preparado en (1) anterior.

30 (3) Polimerización de etileno

Se repitió el ejemplo 1(3) excepto porque se usó el componente de catalizador sólido preparado en (2) anterior. La tabla 1 muestra los resultados.

35 [Ejemplo 3]

(1) Se repitió la preparación de compuesto de magnesio del ejemplo 1(1) excepto porque se fijó la temperatura de reacción a 50°C.

40 (2) Se repitió la preparación de componente de catalizador sólido del ejemplo 1(2) excepto porque se usó el compuesto de magnesio preparado en (1) anterior.

45 (3) Polimerización de etileno

Se repitió el ejemplo 1(3) excepto porque se usó el componente de catalizador sólido preparado en (2) anterior. La tabla 1 muestra los resultados.

50 [Ejemplo 4]

(1) Preparación de compuesto de magnesio

55 Se purgó con nitrógeno un reactor con aleta Maxblend que tenía un volumen interno de 1 litro y se vertieron 608 ml (10,4 mol) de etanol deshidratado, 67,7 ml (0,74 mol) de n-butanol, 0,18 g (1,4 miliátomos-gramo) de yodo y 18,0 g (0,74 miliátomos-gramo) de magnesio metálico en el reactor con aleta Maxblend y se dejaron reaccionar a 40°C con agitación (1.000 rpm) hasta que no se generó más hidrógeno del sistema, para dar un compuesto de magnesio.

(2) Preparación de componente de catalizador sólido

60 Se repitió el ejemplo 1(2) excepto porque se usó el compuesto de magnesio preparado en (1) anterior.

(3) Polimerización de etileno

65 Se repitió el ejemplo 1(3) excepto porque se usó el catalizador sólido preparado en (2) anterior. La tabla 1 muestra los resultados.

[Ejemplo 5]

(1) Preparación de compuesto de magnesio

5 Se repitió el ejemplo 1(1) excepto porque se fijó la temperatura de reacción a 65°C.

(2) Preparación de componente de catalizador sólido

Se repitió el ejemplo 1(2) excepto porque se usó el compuesto de magnesio preparado en (1) anterior.

10

(3) Polimerización de etileno

Se repitió el ejemplo 1(3) excepto porque se usó el componente de catalizador sólido preparado en (2) anterior. La tabla 1 muestra los resultados.

15

[Ejemplo comparativo 1]

(1) Preparación de compuesto de magnesio

20 Se purgó con nitrógeno un reactor con aleta Maxblend que tenía un volumen interno de 1 litro y se vertieron 695 ml (11,8 mol) de etanol deshidratado (EtOH), 1,8 g (14 miliátomos-gramo) de yodo y 36,0 g (1,48 miliátomos-gramo) de magnesio metálico en el reactor con aleta Maxblend y se dejaron reaccionar a una temperatura de reflujo (78°C) con agitación (330 rpm) hasta que no se generó más hidrógeno del sistema, para dar un producto sólido. Se colocaron 25 g del producto sólido completamente secado y 200 ml de hexano en un molino de bolas con un volumen interno de 400 ml y 100 bolas fabricadas de acero inoxidable que tenían un diámetro de 1,2 cm. Entonces se pulverizaron durante diez horas para dar un compuesto de magnesio.

25

(2) Preparación de componente de catalizador sólido

30 Se repitió el ejemplo 1(2) excepto porque se usó el compuesto de magnesio preparado en (1) anterior.

(3) Polimerización de etileno

Se repitió el ejemplo 1(3) excepto porque se usó el componente de catalizador sólido preparado en (2) anterior. La tabla 1 muestra los resultados.

35

[Ejemplo comparativo 2]

(1) Preparación de compuesto de magnesio

40 Se purgó con nitrógeno un reactor con aleta Maxblend que tenía un volumen interno de 1 litro y se vertieron 521 ml (8,89 mol) de etanol deshidratado (EtOH), 271 ml (2,96 mol) de n-butanol, 3,6 g (2,8 miliátomos-gramo) de yodo y 36,0 g (1,48 miliátomos-gramo) de magnesio metálico en el reactor con aleta Maxblend y se dejaron reaccionar a una temperatura de reflujo (79°C) con agitación (330 rpm) hasta que no se generó más hidrógeno del sistema, para dar un producto sólido. Se colocaron 25 g del producto sólido completamente secado y 200 ml de hexano en un molino de bolas con un volumen interno de 400 ml y 100 bolas fabricadas de acero inoxidable que tenían un diámetro de 1,2 cm. Entonces se pulverizaron durante 2 horas para dar un compuesto de magnesio.

45

(2) Preparación de componente de catalizador sólido

50 Se repitió el ejemplo 1(2) excepto porque se usó el compuesto de magnesio preparado en (1) anterior.

(3) Polimerización de etileno

55 Se repitió el ejemplo 1(3) excepto porque se usó el catalizador sólido preparado en (2) anterior. La tabla 1 muestra los resultados.

Tabla 1

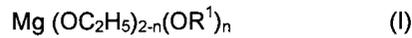
	Índice	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Soporte	EtOH/Mg	(razón molar)	7,50	7,50	7,50	15,00	7,50	8,00	6,00
	BuOH/Mg	(razón molar)	0,50	0,50	0,50	1,00	0,50	0,00	2,00
	n: Mg(OEt) <sub>2-n</sub> (OBu) <sub>n</sub>		0,10	0,10	0,12	0,11	0,13	0,00	0,45
	Clase de halógeno		I <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
	I <sub>2</sub> o MgCl <sub>2</sub> /Mg	(razón en átomos-gramo)	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,010	0,019
	Temperatura de reacción	(°C)	30	30	50	40	65	78	79
	Revoluciones	(rpm)	1000	1000	1000	1000	1000	330	330
	Pulverización		Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Realizada	Realizada
	D <sub>50</sub>	(µm)	5,7	5,4	6,9	5,8	8,4	5,8	24,0
	D <sub>10</sub>	(µm)	3,4	3,1	4,1	3,5	4,9	2,6	7,2
D <sub>90</sub>	(µm)	9,7	9,6	12,3	9,8	14,1	11,2	36,1	
P		2,9	3,1	3,0	2,8	2,9	4,3	5,0	
Sm		1,18	1,19	1,17	1,17	1,16	5,78	6,02	
1ª activación	(kg/g de cat.)	40,8	41,1	38,2	40,4	33,5	39,8	15,3	
1ª MI	(g/10 min.)	4000	3900	3800	4000	3600	4000	2000	
Ojos de pez		76	69	71	75	110	80	480	
D <sub>50</sub> '	(µm)	180	170	190	180	190	180	330	
D <sub>10</sub> '	(µm)	120	110	120	120	110	80	200	
D <sub>90</sub> '	(µm)	270	260	280	280	290	300	1520	
P'		2,3	2,4	2,3	2,3	2,6	3,8	4,6	
Cantidad de polvo (menos de 50 µm)	(% en peso)	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	1,8	1,2	
AD	(g/ml)	0,32	0,33	0,31	0,32	0,30	0,28	0,26	
Sm'		1,16	1,17	1,15	1,16	1,15	5,05	5,21	
Angulo de reposo	(°)	39	40	39	39	40	45	46	
Polimero									

**Aplicabilidad industrial**

5 El compuesto de magnesio de la invención es útil como soporte para un componente de catalizador sólido para polimerización de etileno y puede usarse para la producción de polímero de etileno como material de un catalizador para polimerización de etileno.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de magnesio que puede obtenerse haciendo reaccionar magnesio metálico, etanol, un alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono y al menos uno de un halógeno y un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos-gramo de un átomo de halógeno en relación con un átomo-gramo del magnesio metálico a de 0 a 70°C, que comprende la composición representada por la fórmula (I) y que tiene un diámetro de partícula  $D_{50}$  que corresponde al 50% de la fracción en peso acumulativa de desde 4 hasta 20  $\mu\text{m}$  y un índice de distribución de tamaño de partícula (P) representado por la fórmula (1) de  $P < 4,0$ :



en la que n es un valor numérico que satisface  $0 < n < 0,35$ ,  $\text{R}^1$  es  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  y m es un número entero de desde 3 hasta 10,

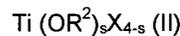
$$P = (D_{90}/D_{10}) \quad (1)$$

donde  $D_{90}$  es un diámetro de partícula que corresponde al 90% de la fracción en peso acumulativa y  $D_{10}$  es un diámetro de partícula que corresponde al 10% de la fracción en peso acumulativa.

2. Compuesto de magnesio según la reivindicación 1, en el que el alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono es n-butanol.
3. Compuesto de magnesio según la reivindicación 1 ó 2, en el que n es un valor numérico de desde 0,005 hasta 0,3 en la fórmula (I).
4. Componente de catalizador sólido para polímeros de etileno que puede obtenerse haciendo reaccionar los siguientes componentes (a) y (b):

(a) el compuesto de magnesio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3;

(b) un compuesto de titanio representado por la fórmula (II)



en la que X es un átomo de halógeno,  $\text{R}^2$  es un grupo hidrocarbonado que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, los  $\text{R}^2$  pueden ser iguales o diferentes y s es un número entero de desde 0 hasta 4.

5. Componente de catalizador sólido para polímeros de etileno según la reivindicación 4, que puede obtenerse haciendo reaccionar un compuesto de halógeno (c) además de los componentes (a) y (b).
6. Componente de catalizador sólido para polímeros de etileno según la reivindicación 5, que puede obtenerse haciendo reaccionar un alcohol (d) además de los componentes (a), (b) y (c).

7. Catalizador para polimerización de etileno que comprende los siguientes componentes (A) y (B):

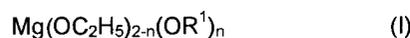
(A) el componente de catalizador sólido según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6; y

(B) un compuesto de organoaluminio.

8. Método de producción de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina usando el catalizador para polimerización de etileno según la reivindicación 7.

9. Método de producción de un compuesto de magnesio, haciendo reaccionar magnesio metálico, etanol, un alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono y al menos uno de un halógeno y un compuesto que contiene halógeno que contiene al menos 0,0001 átomos-gramo de un átomo de halógeno en relación con un átomo-gramo del magnesio metálico a de 0 a 70°C,

comprendiendo el compuesto de magnesio una composición representada por la fórmula (I), y teniendo un diámetro de partícula  $D_{50}$  que corresponde al 50% de la fracción en peso acumulativa de desde 4 hasta 20  $\mu\text{m}$  y un índice de distribución de tamaño de partícula (P) representado por la fórmula (1) de  $P < 4,0$ :



en la que n es un valor numérico que satisface  $0 < n < 0,35$ ,  $\text{R}^1$  es  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  y m es un número entero de desde 3 hasta 10,

$$P = (D_{90}/D_{10}) \quad (1)$$

- 5 donde  $D_{90}$  es un diámetro de partícula que corresponde al 90% de la fracción en peso acumulativa y  $D_{10}$  es un diámetro de partícula que corresponde al 10% de la fracción en peso acumulativa.
10. Método de producción de un compuesto de magnesio según la reivindicación 9, en el que el alcohol que tiene desde 3 hasta 10 átomos de carbono es n-butanol.

FIG.1

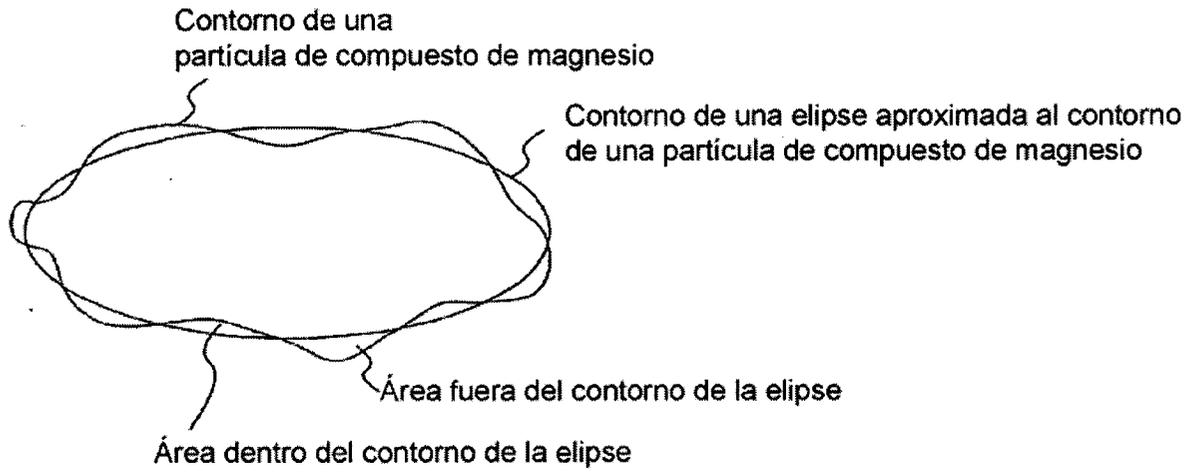


FIG. 2

(A) Componente de catalizador sólido

(a) Compuesto de Mg

Mg metálico

Etanol

Alcohol con de 3 a 10 átomos de carbono

Halógeno/compuesto que contiene halógeno  
Halógeno  $\geq 0,0001$  átomos-gramo

(b) Compuesto de Ti

((c) Haluro)

((d) Alcohol)

(B) Compuesto de organocalumínio



en la que n es un valor numérico que satisface  $0 < n < 0,35$ ,  $R^1$  es  $C_mH_{2m+1}$  y m es un número entero de desde 3 hasta 10

Temperatura de reacción: de 0 a 70°C

$4 < D_{50} < 20 \mu m$

$P < 4,0$

Componente de catalizador sólido para polímero de etileno

Catalizador para polimerización de etileno