

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 668**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 4/656** (2006.01)

**C08F 4/657** (2006.01)

**C08F 4/658** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2010 E 10173542 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2287212**

54 Título: **Componente de catalizador para la polimerización de etileno, preparación del mismo y catalizador que comprende el componente de catalizador**

30 Prioridad:

**21.08.2009 CN 200910163054**

**10.09.2009 CN 200910170279**

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

**02.07.2014**

73 Titular/es:

**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)  
22 Chaoyangmen North Street Chaoyang District  
Beijing 100728, CN y  
BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL  
INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL  
CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ZHANG, TAOYI;  
ZHOU, JUNLING;  
WANG, HONGTAO;  
GUO, ZIFANG;  
GOU, QINGQIANG;  
YANG, HONGXU;  
LI, RUIXIA y  
XU, SHIYUAN**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 472 668 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Componente de catalizador para la polimerización de etileno, preparación del mismo y catalizador que comprende el componente de catalizador

5

### Campo de la invención

La presente invención se refiere a un componente de catalizador para la polimerización de etileno, a un procedimiento para preparar el mismo y a un catalizador altamente activo que comprende el mismo.

10

### Técnica anterior

Se conoce que los sistemas de catalizador que contienen titanio y magnesio son catalizadores predominantes en la producción comercial de poliolefina. La investigación sobre tales catalizadores se centra principalmente en la actividad catalítica, la morfología de partícula y la distribución del tamaño de partícula del catalizador, la respuesta al hidrógeno del catalizador, la propiedad de copolimerización del catalizador, etc.

15

En la técnica anterior, con el fin de obtener catalizadores que tengan diámetro de partícula uniforme y buena morfología de partícula, se utilizan generalmente procedimientos de disolución-precipitación para preparar los catalizadores. En estos procedimientos, se disuelve en primer lugar un compuesto de magnesio en un disolvente para formar una disolución, luego se añade un compuesto de titanio a la disolución y finalmente se precipitan las partículas sólidas del componente de catalizador de la disolución. Por ejemplo, el documento JP 54-40293 propone disolver el compuesto de magnesio con un titanato, los documentos JP 56-811 y JP 58-83006 proponen disolver el compuesto de magnesio con un compuesto escogido de alcoholes, aldehídos, aminas y ácidos carboxílicos, el documento JP 58-19307 propone disolver el compuesto de magnesio con un compuesto de organofósforo y el documento USP4784983 da a conocer la disolución del compuesto de magnesio con un sistema de disolventes que comprende un compuesto epoxídico y un compuesto de organofósforo.

20

25

El documento CN1006071B da a conocer un sistema catalítico útil en la polimerización y copolimerización de olefina, que comprende: a) un componente de catalizador sólido que contiene Ti, b) un compuesto de alquilaluminio y c) un compuesto de silicio orgánico, en el que el componente a) se obtiene disolviendo un haluro de magnesio en un sistema de disolventes que comprende un compuesto epoxídico orgánico y un compuesto de organofósforo para formar una disolución homogénea, combinando la disolución con un tetrahaluro de titanio o un derivado del mismo, precipitando los sólidos en presencia de un precipitante auxiliar escogido de anhídridos, ácidos orgánicos y similares y tratando los sólidos con un éster de un poli(ácido carboxílico) y luego con un tetrahaluro de titanio y un diluyente inerte. Cuando se usa en la polimerización de etileno, este sistema catalítico muestra baja actividad y mala respuesta al hidrógeno.

30

35

El documento CN1086191C da a conocer un sistema catalítico útil en la polimerización y copolimerización de etileno, que se prepara disolviendo un haluro de magnesio en un sistema de disolventes que comprende un compuesto epoxídico orgánico, un compuesto de organofósforo y un activador que dona electrones para formar una disolución homogénea y haciendo reaccionar la disolución con un tetrahaluro de titanio o un derivado del mismo en presencia de un precipitante auxiliar escogido de anhídridos, ácidos orgánicos, éteres y cetonas. Este sistema catalítico todavía presenta una mala respuesta al hidrógeno y finos de polímero excesivos.

40

45

El documento CN1958620A da a conocer un sistema catalítico útil en la polimerización y copolimerización de etileno, del que el principal componente de catalizador es un producto de reacción de un complejo de magnesio, que se obtiene disolviendo un haluro de magnesio en un disolvente que comprende un compuesto epoxídico y un compuesto de organofósforo, al menos un compuesto de titanio, al menos un compuesto de alcohol y al menos un compuesto de silicio orgánico, que es preferiblemente tetraetoxisilano. Este sistema catalítico tiene ventajas tales como alta actividad catalítica, buena respuesta al hidrógeno y estrecha distribución del tamaño de partícula del polímero.

50

### Sumario de la invención

55

Los inventores han encontrado que puede prepararse un componente de catalizador para la polimerización de etileno mediante un procedimiento de disolución-precipitación que usa un compuesto de silano específico como precipitante auxiliar, componente de catalizador que, cuando se usa en la polimerización de etileno, muestra alta actividad catalítica y mejor respuesta al hidrógeno y da un polímero que tiene una estrecha distribución del tamaño de partícula, pocos finos y alta densidad aparente. Además, cuando se usa adicionalmente un compuesto de borato orgánico que puede reaccionar con agua y de ese modo eliminar el agua como impureza presente en el sistema de reacción en el procedimiento para la preparación del componente de catalizador, puede simplificarse la operación para deshidratar un disolvente requerida por el procedimiento de preparación de catalizador. Por tanto, el procedimiento de preparación de catalizador tiene ventajas tales como funcionamiento conveniente, poco consumo de material de partida, alta velocidad de utilización del equipo y poca contaminación al medioambiente.

60

65

Un objeto de la invención es proporcionar un componente de catalizador para la polimerización de etileno, que comprende un producto de reacción de

(1) un complejo de magnesio obtenido disolviendo un haluro de magnesio en un sistema de disolventes;

(2) al menos un compuesto de titanio; y

(3) al menos un compuesto de silicio orgánico de fórmula (I) definida a continuación.

Otro objeto de la invención es proporcionar un método para preparar el componente de catalizador según la invención.

Todavía otro objeto de la invención es proporcionar un catalizador para la polimerización de etileno, que comprende un producto de reacción de (1) el componente de catalizador según la invención; y (2) un cocatalizador de organoaluminio.

Aún otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para la polimerización de etileno, procedimiento que comprende las etapas de (i) poner en contacto etileno y opcionalmente comonómero(s) con el catalizador según la invención en condiciones de polimerización para formar un polímero; y (ii) recuperar el polímero formado en la etapa (i).

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

El término "polimerización" tal como se usa en el presente documento incluye tanto homopolimerización como copolimerización. El término "polímero" tal como se usa en el presente documento incluye homopolímero, copolímero y terpolímero.

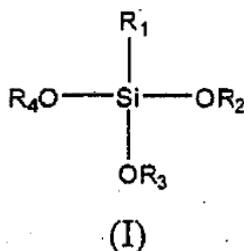
Tal como se usa en el presente documento, el término "componente de catalizador" significa componente de catalizador principal o procatalizador, que puede usarse con un cocatalizador convencional tal como un alquilaluminio para proporcionar un catalizador para la polimerización de etileno tal como se da a conocer en el presente documento.

En el primer aspecto, la presente invención proporciona un componente de catalizador para la polimerización de etileno, que comprende un producto de reacción de

(1) un complejo de magnesio obtenido disolviendo un haluro de magnesio en un sistema de disolventes;

(2) al menos un compuesto de titanio de fórmula  $Ti(OR)_aX_b$ , en la que R es independientemente un hidrocarbilo  $C_1-C_{14}$ , X es independientemente un halógeno, a es 0, 1, 2, 3 ó 4, b es 1, 2, 3 ó 4 y  $a + b = 3$  ó 4; y

(3) al menos un compuesto de silicio orgánico de fórmula (I):



en la que  $R_1$  es un hidrocarbilo alifático  $C_3-C_{20}$ , que está sustituido con al menos un sustituyente escogido de halógenos, grupos aciloxilo  $C_1-C_6$ , epoxi, amino, grupos alquilamino  $C_1-C_6$ , grupos di(alquil  $C_1-C_6$ )amino, grupos alcoxilo  $C_1-C_6$ , glicidoxilo y grupo oxo;  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son independientemente un hidrocarbilo alifático  $C_1-C_{10}$ , un hidrocarbilo alicíclico  $C_3-C_{10}$ , un arilo  $C_6-C_{10}$ , un aralquilo  $C_7-C_{10}$  o un alcarilo  $C_7-C_{10}$ ,

en el que el sistema de disolventes es uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de boro orgánico, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte, o uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de organofósforo, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte y

en el que el al menos un alcohol se escoge de alcoholes alquílicos lineales opcionalmente halogenados que tienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes alquílicos ramificados opcionalmente halogenados que tienen

desde 3 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes cicloalquílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 3 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes arílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono, alcoholes aralquílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 7 hasta 20 átomos de carbono, alcoholes alcarílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 7 hasta 20 átomos de carbono y mezclas de los mismos.

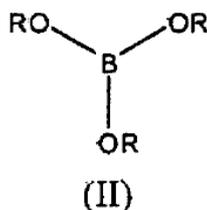
En una realización, el haluro de magnesio se escoge de dihaluros de magnesio, hidratos de dihaluros de magnesio, complejos de alcohol de dihaluros de magnesio, derivados de dihaluros de magnesio en los que un átomo de halógeno en la molécula de dihaluro de magnesio está reemplazado con un alcoxilo o un alcoxilo halogenado y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el haluro de magnesio puede escogerse de dihaluros de magnesio, hidratos de dihaluros de magnesio, complejos de alcohol de dihaluros de magnesio y mezclas de los mismos. El haluro de magnesio puede escogerse, por ejemplo, de dicloruro de magnesio, dibromuro de magnesio, diyoduro de magnesio, cloruro de fenoximagnesio, cloruro de isopropoximagnesio, cloruro de butoximagnesio y mezclas de los mismos.

El sistema de disolventes es uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de boro orgánico, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte, o es uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de organofósforo, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte.

Los compuestos epoxídicos orgánicos útiles en la invención incluyen compuestos diepoxídicos y compuestos epoxídicos alifáticos, compuestos diepoxídicos y compuestos epoxídicos alifáticos halogenados, glicidil éter y éteres internos, que tienen desde 2 hasta 8 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, epoxietano, epoxipropano, epoxibutano, vinilepoxietano, dióxido de butadieno, epoxicloropropano, glicidilmetil éter, diglicidil éter y tetrahidrofurano, prefiriéndose el epoxicloropropano. Estos compuestos epoxídicos orgánicos pueden usarse solos o en combinación.

Los compuestos de organofósforo útiles en la invención incluyen ésteres de hidrocarbilo de ácido fosfórico, ésteres de hidrocarbilo halogenados de ácido fosfórico, ésteres de hidrocarbilo de ácido fosforoso y ésteres de hidrocarbilo halogenados de ácido fosforoso. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de trifenilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tributilo y fosfito de tribencilo, prefiriéndose el fosfato de tributilo. Estos compuestos de organofósforo pueden usarse solos o en combinación.

En una realización, el al menos un compuesto de boro orgánico es de fórmula (II):



en la que R es independientemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, un cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, un arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> o un alcarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>. En una realización adicional, el al menos un compuesto de boro orgánico es de fórmula (II), en la que R es independientemente un alquilo lineal C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>. Por ejemplo, el al menos un compuesto de boro orgánico puede escogerse de borato de trietilo, borato de tripropilo, borato de tributilo, borato de tri-iso-butilo, borato de tri-terc-butilo, borato de triamilo, borato de tri-isoamilo, borato de trihexilo, borato de tri(2-etilbutilo), borato de triheptilo, borato de trioctilo, borato de tri(2-etilhexilo), borato de trinonilo, borato de tris-decilo, borato de tris(laurilo) y mezclas de los mismos. El compuesto de boro orgánico puede introducirse en el sistema de reacción como tal o como un producto de reacción de un haluro de boro y un compuesto portador de hidroxilo.

El al menos un alcohol se escoge de alcoholes alquílicos lineales opcionalmente halogenados que tienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes alquílicos ramificados opcionalmente halogenados que tienen desde 3 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes cicloalquílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 3 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes arílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono, alcoholes aralquílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 7 hasta 20 átomos de carbono, alcoholes alcarílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 7 hasta 20 átomos de carbono y mezclas de los mismos. Los ejemplos del alcohol incluyen alcoholes alifáticos, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, glicerol, hexanol, 2-metilpentanol, 2-etilbutanol, n-heptanol, 2-etilhexanol, n-octanol, decanol; alcoholes cicloalquílicos, tales como ciclohexanol, metilciclohexanol; alcoholes aromáticos, tales como fenilmetanol, tolimetanol, α-metilfenilmetanol, α,α-dimetilfenilmetanol, isopropilfenilmetanol, feniletanol; alcoholes halogenados, tales como 3,3,3-tricloroetanol y 6,6,6-triclorohexanol. Entre éstos, se prefieren etanol, butanol, 2-etilhexanol y glicerina.

Con el fin de disolver más suficientemente el haluro de magnesio, el sistema de disolventes contiene opcionalmente un diluyente inerte. El diluyente inerte comprende generalmente hidrocarburos aromáticos o alcanos, siempre que puedan facilitar la disolución del haluro de magnesio. Los ejemplos de los hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, clorotolueno y derivados de los mismos. Los ejemplos de los alcanos incluyen alcanos lineales, alcanos ramificados y cicloalcanos, que tienen desde 3 hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo, butanos, pentanos, hexanos, ciclohexano y heptanos. Estos diluyente inertes pueden usarse solos o en combinación. La cantidad del diluyente inerte, si se usa, no está especialmente limitada. Sin embargo, desde el punto de vista de la facilidad de funcionamiento y la rentabilidad, se usa preferiblemente en una cantidad de desde 0,2 hasta 10,0 litros en relación con un mol del haluro de magnesio.

En la formación del complejo de magnesio, las cantidades de los materiales individuales usados son tal como sigue: desde 0,2 hasta 10,0 moles y preferiblemente desde 0,3 hasta 4,0 moles para el compuesto epoxídico orgánico; desde 0,1 hasta 10,0 moles y preferiblemente desde 0,2 hasta 4,0 moles para el compuesto de boro orgánico o el compuesto de organofósforo; y desde 0,1 hasta 10,0 moles y preferiblemente desde 1,0 hasta 4,0 moles para el compuesto de alcohol, en relación con un mol del haluro de magnesio.

En una realización, el compuesto de titanio puede escogerse de tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, tetrabutóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, cloruro de trietóxido de titanio, cloruro de dietóxido de titanio, tricloruro de etóxido de titanio, tricloruro de titanio y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, el al menos un compuesto de silicio orgánico es de fórmula (I), en la que R<sub>1</sub> es un grupo alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, que está sustituido con al menos un sustituyente escogido de Cl, Br, grupos aciloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, epoxi, amino, grupos alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, grupos di(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, glicidoxilo y grupo oxo; y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son independientemente un alquilo lineal C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un alquilo ramificado C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o un cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>.

Los ejemplos de los compuestos de silicio orgánicos incluyen, pero no se limitan a,  $\gamma$ -cloropropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -clorobutiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -clorohexiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -clorooctiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -cloropropiltributoxisilano,  $\gamma$ -clorobutiltributoxisilano,  $\gamma$ -clorohexiltributoxisilano,  $\gamma$ -clorooctiltributoxisilano,  $\gamma$ -acriloxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -acriloxibutiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -acriloxihexiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -acriloxioctiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -acriloxipropiltributoxisilano,  $\gamma$ -acriloxibutiltributoxisilano,  $\gamma$ -acriloxihexiltributoxisilano,  $\gamma$ -acriloxioctiltributoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxibutiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxihexiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxioctiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltributoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxibutiltributoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxihexiltributoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxioctiltributoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)butiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)hexiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)octiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)propiltributoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)butiltributoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)hexiltributoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)octiltributoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dimetilaminopropil)trimetoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dietilaminopropil)trimetoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dipropilaminopropil)trimetoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dibutilaminopropil)trimetoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dimetilaminopropil)tributoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dietilaminopropil)tributoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dipropilaminopropil)tributoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dibutilaminopropil)tributoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dimetilaminopropil)trihexiloxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dietilaminopropil)trihexiloxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dipropilaminopropil)trihexiloxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dibutilaminopropil)trihexiloxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dimetilaminopropil)trioctiloxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dietilaminopropil)trioctiloxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dipropilaminopropil)trioctiloxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dibutilaminopropil)trioctiloxisilano y mezclas de los mismos. Entre estos, los preferidos son  $\gamma$ -cloropropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -cloropropiltributoxisilano,  $\gamma$ -acriloxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -acriloxipropiltributoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltributoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)propiltributoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dimetilaminopropil)trimetoxisilano y  $\gamma$ -(N,N-dimetilaminopropil)tributoxisilano y los más preferidos son  $\gamma$ -metacriloxipropiltributoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)propiltributoxisilano y  $\gamma$ -(N,N-dimetilaminopropil)tributoxisilano.

En la invención, el compuesto de silicio orgánico sirve al menos como precipitante auxiliar para facilitar la formación de partículas del componente de catalizador. También se cree que el uso del compuesto de silicio orgánico mejora el rendimiento del componente de catalizador final que contiene titanio.

Al menos puede introducirse opcionalmente un compuesto de aluminio orgánico de fórmula AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>, en la que R es independientemente un hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, especialmente alquilo, aralquilo o arilo; X es independientemente hidrógeno o un halógeno, especialmente cloro o bromo; y n es un valor que satisface 1 < n ≤ 3, en el componente de catalizador según la invención. Los ejemplos de un compuesto de aluminio orgánico de este tipo incluyen

5 compuestos de trialquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y trioctilaluminio; hidruros de alquilaluminio, tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio; y haluros de alquilaluminio, tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-isobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y dicloruro de etilaluminio. Entre estos, se prefieren los haluros de alquilaluminio y el cloruro de dietilaluminio es el más  
 10 preferido. Estos compuestos de aluminio orgánicos pueden usarse solos o en combinación. La adición de una cantidad del compuesto de aluminio orgánico puede contribuir a la mejora de la actividad y la respuesta al hidrógeno del componente de catalizador, mientras que el compuesto de aluminio orgánico en exceso puede inhibir la actividad del componente de catalizador y provocar que el sistema de reacción se vuelva viscoso, yendo así en contra de la precipitación del componente de catalizador. Por tanto, la cantidad del compuesto de aluminio orgánico usado oscila preferiblemente entre 0 y 5 moles, en relación con un mol del haluro de magnesio.

15 Tal como se indicó anteriormente, el componente de catalizador para la polimerización de etileno según la invención comprende un producto de reacción del complejo de magnesio, el al menos un compuesto de titanio, el al menos un compuesto de silicio orgánico y opcionalmente el al menos un compuesto de aluminio orgánico, en el que las cantidades de los reactivos individuales usados pueden ser tal como sigue: desde 0,05 hasta 1,0 moles y preferiblemente desde 0,2 hasta 0,8 moles, para el compuesto de silicio orgánico; desde 0 hasta 5,0 moles para el compuesto de aluminio orgánico; y desde 1,0 hasta 15,0 moles y preferiblemente desde 2,0 hasta 10,0 moles, para el compuesto de titanio, en relación con un mol del haluro de magnesio en el complejo de magnesio.

20 En una realización, el componente de catalizador según la invención consiste esencialmente en el producto de reacción mencionado anteriormente. Un componente de catalizador de este tipo puede comprender: Ti: del 4,5 al 8,5% en peso, Mg: del 13,0 al 19,0% en peso, Cl: del 57,0 al 69,0% en peso, Si: del 0,2 al 1,2% en peso, grupo alcoxilo: del 4,0 al 8,5% en peso, B/P: del 0,1 al 1,0% en peso y Al: del 0 al 2,0% en peso.

25 En el segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación del componente de catalizador de la invención, que comprende las etapas de

30 (1) disolver un haluro de magnesio en un sistema de disolventes, que es uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de boro orgánico, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte, o uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de organofósforo, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte, a una temperatura que oscila entre 40 y 100°C, para formar una disolución, tal como una disolución homogénea;

35 (2) combinar la disolución de la etapa (1) con al menos un compuesto de titanio y al menos un compuesto de silicio orgánico a una temperatura que oscila entre -40 y 10°C, para formar una mezcla;

40 (3) calentar la mezcla hasta una temperatura que oscila entre 40 y 120°C a lo largo de un periodo de tiempo, tal como aproximadamente de 0,5 a 3 horas y mantener a esa temperatura durante un periodo de tiempo, tal como aproximadamente de 0,5 a 3 horas, para precipitar los sólidos; y

45 (4) recuperar los sólidos como el componente de catalizador,

en el que el sistema de disolventes es uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de boro orgánico, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte, o uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de organofósforo, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte y

50 en el que el al menos un alcohol se escoge de alcoholes alquílicos lineales opcionalmente halogenados que tienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes alquílicos ramificados opcionalmente halogenados que tienen desde 3 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes cicloalquílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 3 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes arílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono, alcoholes aralquílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 7 hasta 20 átomos de carbono, alcoholes alcarílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 7 hasta 20 átomos de carbono y mezclas de los mismos.

55 Los materiales usados en el procedimiento son tal como se describió anteriormente para el componente de catalizador de la invención.

60 En la etapa (1), las cantidades de los materiales individuales usados son tal como se describió anteriormente para el complejo de magnesio. La temperatura para la disolución puede oscilar entre 40 y 100°C y preferiblemente entre 50 y 90°C. El tiempo durante el que se realiza la etapa (1) no está especialmente limitado. Sin embargo, es generalmente preferible mantener además un periodo de tiempo, tal como desde 20 minutos hasta 5 horas y adicionalmente tal como desde 30 minutos hasta 2 horas, una vez que la disolución se ha vuelto transparente.

65 En la etapa (2), se combina la disolución obtenida en la etapa (1) con el al menos un compuesto de titanio y el al menos un compuesto de silicio orgánico. El orden para combinar los tres materiales no es crucial. Por ejemplo, en

una realización, se combina la disolución obtenida en la etapa (1) en primer lugar con el al menos un compuesto de titanio y luego con el al menos un compuesto de silicio orgánico a una temperatura que oscila entre -40 y 10°C. En otra realización, se combina la disolución obtenida en la etapa (1) en primer lugar con el al menos un compuesto de silicio orgánico y luego con el al menos un compuesto de titanio a una temperatura que oscila entre -40 y 10°C. En relación con un mol del haluro de magnesio en el complejo de magnesio, la cantidad del compuesto de silicio orgánico puede oscilar entre 0,05 y 1,0 moles y preferiblemente entre 0,2 y 0,8 moles y la cantidad del compuesto de titanio puede oscilar entre 1,0 y 15,0 moles y preferiblemente entre 2,0 y 10,0 moles.

Puede realizarse la operación de recuperación de la etapa (4) según procedimientos convencionales conocidos en la técnica. En general, la operación de recuperación puede incluir filtrar, lavar la torta de filtro con un disolvente inerte tal como hexano y opcionalmente secar los sólidos.

En el tercer aspecto, la invención proporciona un catalizador para la polimerización de etileno, catalizador que comprende un producto de reacción de:

(1) el componente de catalizador de la invención; y

(2) al menos un compuesto de aluminio orgánico de fórmula  $AlR_nX_{3-n}$ , en la que R es independientemente un hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$  y preferiblemente un alquilo  $C_1-C_{20}$ , un aralquilo  $C_7-C_{20}$  o un arilo  $C_6-C_{20}$ ; X es independientemente hidrógeno o un halógeno y preferiblemente Cl o Br; y n tiene un valor que satisface  $1 < n \leq 3$ .

En una realización, el al menos un compuesto de aluminio orgánico como componente (2) se escoge de compuestos de trialquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio; hidruros de alquilaluminio, tales como hidruro de dietilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio; haluros de alquilaluminio, tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el al menos un compuesto de aluminio orgánico como componente (2) se escoge de compuestos de trialquilaluminio y lo más preferiblemente de trietilaluminio y triisobutilaluminio.

En el catalizador según la invención, la razón molar del aluminio en el componente (2) con respecto al titanio en el componente (1) oscila entre 5 y 500 y preferiblemente entre 20 y 200.

En el cuarto aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno, que comprende poner en contacto, en condiciones de polimerización, etileno y opcionalmente al menos una  $\alpha$ -olefina que tiene desde 3 hasta 20 átomos de carbono como comonomero con el catalizador de la invención; y recuperar el polímero resultante. Los ejemplos de la  $\alpha$ -olefina copolimerizable con etileno incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexano, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno.

El procedimiento de polimerización puede llevarse a cabo en fase líquida o en fase gaseosa. El catalizador según la invención es especialmente adecuado para un procedimiento de polimerización en suspensión o un procedimiento de polimerización combinado que incluye polimerización en fase de suspensión, por ejemplo, un procedimiento que comprenda polimerización en fase de suspensión y polimerización en fase gaseosa.

Los ejemplos de medios útiles en la polimerización en fase líquida incluyen disolventes inertes alifáticos y aromáticos saturados, tales como isobutano, hexano, heptano, ciclohexano, nafta, refinado, gasolina hidrogenada, queroseno, benceno, tolueno, xileno y similares.

Con el fin de regular el peso molecular de los polímeros finales, puede usarse gas de hidrógeno como regulador del peso molecular en el procedimiento de polimerización según la invención.

Las invenciones dadas a conocer en el presente documento tienen al menos una de las siguientes ventajas: (1) debido al uso del compuesto de boro orgánico, que puede reaccionar con agua y por tanto puede servir como eliminador para eliminar el agua de impureza presente en el sistema de reacción, en la preparación del componente de catalizador de la invención, puede simplificarse el procedimiento de deshidratación del disolvente requerido por la preparación del catalizador; (2) el uso del compuesto de silicio orgánico que porta un grupo funcional como precipitante auxiliar facilita la precipitación de partículas del componente de catalizador, de manera que ya no se requiere el uso de una gran cantidad de tetracloruro de titanio para precipitar las partículas del componente de catalizador; y (3) los catalizadores de la invención muestran propiedades excelentes, que incluyen altas actividades catalíticas, buena respuesta al hidrógeno, estrecha distribución del tamaño de partícula del polímero resultante, pocos finos de polímero y alta densidad aparente del polímero.

## Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención y en modo alguno pretenden limitar el alcance de la misma.

## Ejemplo 1

## (1) Preparación de un componente de catalizador

5 Se cargó sucesivamente un reactor, en el que se había reemplazado repetidamente el aire con N<sub>2</sub> altamente puro, con 4,0 g de dicloruro de magnesio anhidro, 50 ml de tolueno, 6,0 ml de epoxiclopropano, 6,0 ml de borato de tributilo y 5,6 ml de etanol. Se calentó la mezcla de reacción con agitación hasta 70°C. Una vez disueltos los sólidos, se mantuvo adicionalmente la mezcla a 70°C durante 1 hora. Se enfrió la mezcla de reacción hasta -5°C, se añadieron a la misma gota a gota 40 ml de TiCl<sub>4</sub> y luego se añadieron a la misma 3,0 ml de  $\gamma$ -(N,N-dimetilaminopropil)triethoxisilano. Se permitió que la mezcla de reacción reaccionara durante 1 hora y luego se calentó lentamente hasta 80°C y se mantuvo adicionalmente a esa temperatura durante 2 horas. Se detuvo el agitador y los sólidos en la mezcla de reacción sedimentaron rápidamente. Se retiró por filtración el sobrenadante. Se lavaron los sólidos residuales dos veces con tolueno y cuatro veces con hexano y luego se secaron bajo un flujo de N<sub>2</sub> altamente puro, para dar un componente de catalizador sólido que fluye libremente. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

## (2) Polimerización de etileno

20 Bajo una atmósfera de nitrógeno, se dispersaron aproximadamente 0,5 g del componente de catalizador anterior en 50 ml de hexano mediante agitación, para formar una suspensión del componente de catalizador sólido en hexano útil en la polimerización de etileno.

25 Se cargó una autoclave de acero inoxidable de 2 l, en la que se había reemplazado suficientemente el aire con N<sub>2</sub> altamente puro, con 1 l de hexano, 1,0 ml de disolución 1 M de trietilaluminio en hexano y una alícuota de la suspensión del componente de catalizador sólido en hexano preparado anteriormente (que contenía 0,3 mg de Ti). Se calentó el reactor hasta 70°C y se añadió al mismo gas hidrógeno hasta que la presión en el interior del reactor alcanzó 0,28 MPa (manómetro), luego se añadió al mismo etileno hasta que la presión total en el interior del reactor alcanzó 0,73 MPa (manómetro). Se permitió que la reacción de polimerización continuara a 80°C durante 2 horas, suministrándose etileno para mantener la presión total de 0,73 MPa (manómetro). Se muestran los resultados de la polimerización en la tabla 2 a continuación.

## Ejemplo 2

35 Se preparó un componente de catalizador según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que se cambió la cantidad de etanol a 6,9 ml y se cambió la cantidad de borato de tributilo a 7,0 ml. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

40 Se llevó a cabo una polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

## Ejemplo 3

45 Se preparó un componente de catalizador según el procedimiento descrito en el ejemplo 2, excepto que se reemplazó el borato de tributilo con 7,0 ml de borato de trioctilo. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

50 Se llevó a cabo una polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

## Ejemplo 4

55 Se cargó sucesivamente un reactor, en el que se había reemplazado repetidamente el aire con N<sub>2</sub> altamente puro, con 4,03 g de dicloruro de magnesio anhidro, 50 ml de tolueno, 6,0 ml de epoxiclopropano, 6,0 ml de borato de tributilo y 5,6 ml de etanol. Se calentó la mezcla de reacción con agitación hasta 70°C. Una vez disueltos los sólidos, se mantuvo adicionalmente la mezcla a 70°C durante 1 hora. Se enfrió la mezcla de reacción hasta -5°C, se añadieron a la misma gota a gota 40 ml de TiCl<sub>4</sub> y luego se añadieron a la misma 4,5 ml de  $\gamma$ -metacriloxipropiltriethoxisilano. Se permitió que la mezcla de reacción reaccionara durante 1 hora y luego se calentó lentamente hasta 80°C y se mantuvo adicionalmente a esa temperatura durante 2 horas. Se detuvo el agitador y los sólidos en la mezcla de reacción sedimentaron rápidamente. Se retiró por filtración el sobrenadante. Se lavaron los sólidos residuales dos veces con tolueno y cuatro veces con hexano y luego se secaron bajo un flujo de N<sub>2</sub> altamente puro, para dar un componente de catalizador sólido que fluye libremente. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

65 Se llevó a cabo una polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

## Ejemplo 5

5 Se preparó un componente de catalizador según el procedimiento descrito en el ejemplo 4, excepto que se cambió la cantidad de  $\gamma$ -metacriloxipropiltrióxido de silano a 6,0 ml. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

Se llevó a cabo una polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

## 10 Ejemplo 6

Se preparó un componente de catalizador según el procedimiento descrito en el ejemplo 4, excepto que se cambió la cantidad de  $\gamma$ -metacriloxipropiltrióxido de silano a 7,5 ml. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

15 Se llevó a cabo una polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

## Ejemplo 7

20 Se preparó un componente de catalizador según el procedimiento descrito en el ejemplo 4, excepto que se cambió la cantidad de  $\gamma$ -metacriloxipropiltrióxido de silano a 8,6 ml. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

25 Se llevó a cabo una polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

## Ejemplo 8

30 Se preparó un componente de catalizador según el procedimiento descrito en el ejemplo 4, excepto que se reemplazó el  $\gamma$ -metacriloxipropiltrióxido de silano con 4,5 ml de  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetóxido de silano. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

35 Se llevó a cabo una polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

## Ejemplo 9

40 Se preparó un componente de catalizador según el procedimiento descrito en el ejemplo 4, excepto que se reemplazaron los 4,5 ml de  $\gamma$ -metacriloxipropiltrióxido de silano con 3,0 ml de  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)propiltrióxido de silano. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

45 Se llevó a cabo una polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

## Ejemplo 10

50 Se preparó un componente de catalizador según el procedimiento descrito en el ejemplo 9, excepto que se reemplazó el  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)propiltrióxido de silano con 3,0 ml de  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetóxido de silano. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

Se llevó a cabo una polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

## 55 Ejemplo 11

60 Se cargó sucesivamente un reactor, en el que se había reemplazado repetidamente el aire con  $N_2$  altamente puro, con 4,03 g de dicloruro de magnesio anhidro, 50 ml de tolueno, 2,0 ml de epoxi-cloropropano, 6,0 ml de borato de tributilo y 3,4 ml de etanol. Se calentó la mezcla de reacción con agitación hasta 68°C. Una vez disueltos los sólidos, se mantuvo adicionalmente la mezcla a 68°C durante 1 hora. Se enfrió la mezcla de reacción hasta -5°C, se añadieron a la misma gota a gota 60 ml de  $TiCl_4$  y luego se añadieron a la misma 4,5 ml de  $\gamma$ -cloropropiltrióxido de silano. Se permitió que la mezcla de reacción reaccionara durante 1 hora y luego se calentó lentamente hasta 80°C y se mantuvo adicionalmente a esa temperatura durante 2 horas. Se detuvo el agitador y los sólidos en la mezcla de reacción sedimentaron rápidamente. Se retiró por filtración el sobrenadante. Se lavaron los sólidos residuales dos veces con tolueno y cuatro veces con hexano y luego se secaron bajo un flujo de  $N_2$  altamente puro, para dar un

65

componente de catalizador sólido que fluye libremente. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

5 Se llevó a cabo una polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

#### Ejemplo 12

10 Se cargó sucesivamente un reactor, en el que se había reemplazado repetidamente el aire con N<sub>2</sub> altamente puro, con 4,0 g de dicloruro de magnesio anhidro, 50 ml de tolueno, 6,0 ml de epoxiclopropano, 4,0 ml de fosfato de tributilo y 5,6 ml de etanol. Se calentó la mezcla de reacción con agitación hasta 70°C. Una vez disueltos los sólidos, se mantuvo adicionalmente la mezcla a 70°C durante 1 hora. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 30°C, se añadieron a la misma gota a gota 4,8 ml de disolución 2,2 M de cloruro de dietilaluminio en hexano y se permitió que la mezcla reaccionara a 30°C durante 1 hora. Luego se enfrió la mezcla de reacción hasta -5°C, se añadieron a la misma gota a gota 40 ml de TiCl<sub>4</sub> y luego se añadieron a la misma 3,0 ml de  $\gamma$ -(N,N-dimetilaminopropil)trióxido de silano. Se permitió que la mezcla de reacción reaccionara durante 1 hora y luego se calentó lentamente hasta 80°C y se mantuvo adicionalmente a esa temperatura durante 2 horas. Se detuvo el agitador y los sólidos en la mezcla de reacción sedimentaron rápidamente. Se retiró por filtración el sobrenadante. Se lavaron los sólidos residuales dos veces con tolueno y cuatro veces con hexano y luego se secaron bajo un flujo de N<sub>2</sub> altamente puro, para dar un componente de catalizador sólido que fluye libremente. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

#### Ejemplo comparativo 1

25 Se preparó un componente de catalizador según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que se reemplazó el  $\gamma$ -(N,N-dimetilaminopropil)trióxido de silano con 2,0 g de anhídrido ftálico. Se muestra la composición del componente de catalizador en la tabla 1 a continuación.

30 Se llevó a cabo una polimerización de etileno según el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2 a continuación.

#### Ejemplo comparativo 2

35 Se cargó sucesivamente un reactor, en el que se había reemplazado repetidamente el aire con N<sub>2</sub> altamente puro, con 4,0 g de dicloruro de magnesio anhidro, 50 ml de tolueno, 6,0 ml de epoxiclopropano, 6,0 ml de borato de tributilo y 5,6 ml de etanol. Se calentó la mezcla de reacción con agitación hasta 70°C. Una vez disueltos los sólidos, se mantuvo adicionalmente la mezcla a 70°C durante 1 hora. Se enfrió la mezcla de reacción hasta -5°C y se añadieron a la misma gota a gota 40 ml de TiCl<sub>4</sub>. Se permitió que la mezcla de reacción reaccionara durante 1 hora y luego se calentó lentamente hasta 80°C y se mantuvo adicionalmente a esa temperatura durante 2 horas. Se detuvo el agitador y se observó que era difícil que sedimentaran los sólidos en la mezcla de reacción. Cuando se filtró la mezcla de reacción a través de una tela de nailon de malla 400, no se obtuvo ningún componente de catalizador sólido.

Tabla 1 composición de los catalizadores

N.º	Ti (% en peso)	Mg (% en peso)	Cl (% en peso)	Si (% en peso)	OR (% en peso)
Ej. 1	6,5	16,0	58,8	0,2	6,7
Ej. 2	5,9	16,0	58,0	0,2	6,4
Ej. 3	6,3	15,6	59,0	0,3	6,5
Ej. 4	5,8	16,1	60,8	0,3	6,3
Ej. 5	5,9	17,0	59,0	0,2	6,1
Ej. 6	5,8	16,2	61,0	0,3	5,9
Ej. 7	6,0	16,0	60,0	0,4	6,4
Ej. 8	6,1	16,8	62,0	0,2	6,3
Ej. 9	5,9	16,0	60,0	0,4	6,3
Ej. 10	6,2	16,0	60,0	0,3	6,3
Ej. 11	6,0	16,0	59,9	0,3	6,2
Ej. 12	6,5	16,0	58,8	0,2	6,7
Ej. comp. 1	5,5	16,0	60,0	/	/

Tabla 2 rendimiento de los catalizadores

N.º	Actividad* 10 <sup>4</sup> g de PE/g de cat	BD g/cm <sup>-3</sup>	M <sub>2,16</sub> ** g/10 min	Distribución del tamaño de partícula (malla)			
				< 20	20-100	100-200	> 200

## ES 2 472 668 T3

Ej. 1	4,8	0,33	0,61	0,8	63,4	35,1	0,7
Ej. 2	4,3	0,32	0,55	1,3	64,3	33,8	0,6
Ej. 3	4,2	0,31	0,63	0,5	64,2	34,3	1,0
Ej. 4	4,1	0,33	0,80	1,3	65,6	32,8	0,3
Ej. 5	4,6	0,32	0,78	2,6	62,2	34,0	1,2
Ej. 6	4,5	0,31	0,66	4,1	69,5	35,6	0,8
Ej. 7	4,3	0,32	0,61	0,7	66,5	32,1	0,7
Ej. 8	4,2	0,31	0,67	2,2	61,7	35,2	0,9
Ej. 9	4,1	0,36	0,70	0,5	63,9	35,3	0,3
Ej. 10	4,9	0,35	0,59	1,7	58,0	39,9	0,4
Ej. 11	4,3	0,32	0,61	1,6	57,9	40,1	0,4
Ej. 12	4,8	0,38	0,60	0,8	63,4	35,1	0,7
Ej. comp. 1	4,0	0,30	0,42	12,1	47,9	37,8	2,2
*Condiciones de polimerización: temperatura: 80°C; presión: 0,73 MPa; H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 0,28/0,45							
**Medido según la norma ASTM D1238-99, a 190°C y 2,16 kg de carga							

Puede observarse a partir de los datos mostrados en la tabla 2 que los catalizadores según la invención tienen actividades superiores y dan polvos de polímero que tienen distribución más estrecha del tamaño de partícula y menos finos, en comparación con el catalizador del ejemplo comparativo 1.

5

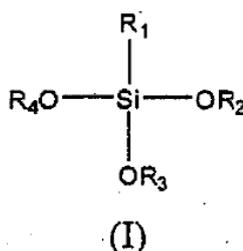
## REIVINDICACIONES

1. Componente de catalizador para la polimerización de etileno, que comprende un producto de reacción de

5 (1) un complejo de magnesio, que es una disolución de un haluro de magnesio en un sistema de disolventes;

10 (2) al menos un compuesto de titanio de fórmula  $Ti(OR)_aX_b$ , en la que R es independientemente un hidrocarbilo  $C_1-C_{14}$ , X es independientemente un halógeno, a es 0, 1, 2, 3 ó 4, b es 1, 2, 3 ó 4 y  $a + b = 3$  ó 4; y

(3) al menos un compuesto de silicio orgánico de fórmula (I):

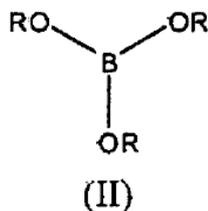


15 en la que  $R_1$  es un hidrocarbilo alifático  $C_3-C_{20}$ , que está sustituido con al menos un sustituyente escogido de halógenos, grupos aciloxilo  $C_1-C_6$ , epoxi, amino, grupos alquilamino  $C_1-C_6$ , grupos di(alquil  $C_1-C_6$ )amino, grupos alcoxilo  $C_1-C_6$ , glicidoxilo y grupo oxo;  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son independientemente un hidrocarbilo alifático  $C_1-C_{10}$ , un hidrocarbilo alicíclico  $C_3-C_{10}$ , un arilo  $C_6-C_{10}$ , un aralquilo  $C_7-C_{10}$  o un alcarilo  $C_7-C_{10}$ ,

20 en el que el sistema de disolventes es uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de boro orgánico, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte, o uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de organofósforo, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte y

25 en el que el al menos un alcohol se escoge de alcoholes alquílicos lineales opcionalmente halogenados que tienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes alquílicos ramificados opcionalmente halogenados que tienen desde 3 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes cicloalquílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 3 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes arílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono, alcoholes aralquílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 7 hasta 20 átomos de carbono, alcoholes alcarílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 7 hasta 20 átomos de carbono y mezclas de los mismos.

30 2. Componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que el sistema de disolventes comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de boro orgánico, el al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte y en el que el al menos un compuesto de boro orgánico es de fórmula (II):



40 en la que R es independientemente un alquilo lineal  $C_1-C_{20}$ , un alquilo ramificado  $C_3-C_{20}$ , un cicloalquilo  $C_3-C_{20}$ , un arilo  $C_6-C_{20}$ , un aralquilo  $C_7-C_{20}$  o un alcarilo  $C_7-C_{20}$ .

45 3. Componente de catalizador según la reivindicación 2, en el que en la fórmula (II), R es independientemente un alquilo lineal  $C_1-C_{20}$ .

4. Componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que el al menos un compuesto epoxídico orgánico se escoge de compuestos diepoxídicos y compuestos epoxídicos alifáticos, compuestos

diepoxídicos y compuestos epoxídicos alifáticos halogenados, glicidil éter y éteres internos, que comprenden cada uno desde 2 hasta 8 átomos de carbono.

5. Componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que el sistema de disolventes comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de organofósforo, el al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte y en el que el al menos un compuesto de organofósforo se escoge de ésteres de hidrocarbilo de ácido fosfórico, ésteres de hidrocarbilo halogenados de ácido fosfórico, ésteres de hidrocarbilo de ácido fosforoso y ésteres de hidrocarbilo halogenados de ácido fosforoso.
6. Componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que en la fórmula (I), R<sub>1</sub> es un grupo alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, que está sustituido con al menos un sustituyente escogido de Cl, Br, grupos aciloxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, epoxi, amino, grupos alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, grupos di(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, glicidoxilo y grupo oxo; y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son independientemente un alquilo lineal C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un alquilo ramificado C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o un cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>.
7. Componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que el al menos un compuesto de silicio orgánico se escoge de  $\gamma$ -cloropropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -clorobutiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -clorohexiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -clorooctiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -cloropropiltriethoxisilano,  $\gamma$ -clorobutiltriethoxisilano,  $\gamma$ -clorohexiltriethoxisilano,  $\gamma$ -clorooctiltriethoxisilano,  $\gamma$ -cloropropiltributoxisilano,  $\gamma$ -clorobutiltributoxisilano,  $\gamma$ -clorohexiltributoxisilano,  $\gamma$ -clorooctiltributoxisilano,  $\gamma$ -acriloxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -acrilobutiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -acrilohexiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -acrilooctiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -acriloxipropiltriethoxisilano,  $\gamma$ -acrilobutiltriethoxisilano,  $\gamma$ -acrilohexiltriethoxisilano,  $\gamma$ -acrilooctiltriethoxisilano,  $\gamma$ -acriloxipropiltributoxisilano,  $\gamma$ -acrilobutiltributoxisilano,  $\gamma$ -acrilohexiltributoxisilano,  $\gamma$ -acrilooctiltributoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacrilobutiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacrilohexiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacrilooctiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltriethoxisilano,  $\gamma$ -metacrilobutiltriethoxisilano,  $\gamma$ -metacrilohexiltriethoxisilano,  $\gamma$ -metacrilooctiltriethoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltributoxisilano,  $\gamma$ -metacrilobutiltributoxisilano,  $\gamma$ -metacrilohexiltributoxisilano,  $\gamma$ -metacrilooctiltributoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)butiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)hexiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)octiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)propiltriethoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)butiltriethoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)hexiltriethoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)octiltriethoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)propiltributoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)butiltributoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)hexiltributoxisilano,  $\gamma$ -(2,3-epoxipropoxi)octiltributoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dimetilaminopropil)trimetoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dietilaminopropil)trimetoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dibutilaminopropil)trimetoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dietilaminopropil)triethoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dibutilaminopropil)triethoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dietilaminopropil)tributoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dibutilaminopropil)tributoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dietilaminopropil)tributoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dibutilaminopropil)tributoxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dietilaminopropil)trihexiloxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dibutilaminopropil)trihexiloxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dietilaminopropil)trioctiloxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dibutilaminopropil)trioctiloxisilano,  $\gamma$ -(N,N-dibutilaminopropil)trioctiloxisilano y mezclas de los mismos.
8. Componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que el haluro de magnesio se escoge de dihaluros de magnesio, hidratos de dihaluros de magnesio, complejos de alcohol de dihaluros de magnesio, derivados de dihaluros de magnesio en los que un átomo de halógeno en los dihaluros de magnesio está reemplazado con un alcoxilo o un alcoxilo halogenado y mezclas de los mismos.
9. Componente de catalizador según la reivindicación 1, en el que en relación con un mol del haluro de magnesio en el componente (1), las cantidades de la sustancia individual usada son tal como sigue: de 1,0 a 15,0 moles para el compuesto epoxídico orgánico, de 0,1 a 10,0 moles para el compuesto de boro orgánico o el compuesto de organofósforo, 0,05-1,0 moles para el compuesto de alcohol, 1,0-15,0 moles para el compuesto de silicio orgánico y 0,5-10,0 moles para el compuesto de titanio.
10. Procedimiento para preparar el componente de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende las etapas de
- (1) disolver un haluro de magnesio en un sistema de disolventes para formar una disolución;
- (2) combinar la disolución de la etapa (1) con el al menos un compuesto de titanio y el al menos un compuesto de silicio orgánico a una temperatura que oscila entre -40 y 10°C, para formar una mezcla;

(3) calentar la mezcla hasta una temperatura que oscila entre 40 y 120°C y mantener a esa temperatura durante un periodo de tiempo, para precipitar los sólidos; y

(4) recuperar los sólidos como el componente de catalizador,

5 en el que el sistema de disolventes es uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de boro orgánico, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte, o uno que comprende al menos un compuesto epoxídico orgánico, al menos un compuesto de organofósforo, al menos un alcohol y opcionalmente al menos un diluyente inerte y

10 en el que el al menos un alcohol se escoge de alcoholes alquílicos lineales opcionalmente halogenados que tienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes alquílicos ramificados opcionalmente halogenados que tienen desde 3 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes cicloalquílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 3 hasta 10 átomos de carbono, alcoholes aralquílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 6 hasta 20 átomos de carbono, alcoholes aralquílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 7 hasta 20 átomos de carbono, alcoholes alcarílicos opcionalmente halogenados que tienen desde 7 hasta 20 átomos de carbono y mezclas de los mismos.

15 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la temperatura para la disolución oscila entre 40 y 100°C.

20 12. Catalizador para la polimerización de etileno, que comprende un producto de reacción de:

(1) el componente de catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y

25 (2) al menos un compuesto de aluminio orgánico de fórmula  $AlR_nX_{3-n}$ , en la que R es independientemente un hidrocarbilo  $C_1-C_{20}$ , X es independientemente hidrógeno o un halógeno y n tiene un valor que satisface  $1 < n \leq 3$ .

30 13. Procedimiento para la polimerización de etileno, que comprende

(i) poner en contacto, en condiciones de polimerización, etileno y opcionalmente al menos una  $\alpha$ -olefina que tiene desde 3 hasta 20 átomos de carbono como comonomero con el catalizador según la reivindicación 12; y

35 (ii) recuperar el polímero resultante.