

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 372**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

B01J 31/00 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2004 E 04707383 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1603670**

54 Título: **Un sistema catalizador para la (co)polimerización de etileno**

30 Prioridad:

12.02.2003 US 365556

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

24.09.2014

73 Titular/es:

**FORMOSA PLASTICS CORPORATION, U.S.A.
(100.0%)
9 PEACH TREE HILL ROAD
LIVINGSTON, NJ 07039, US**

72 Inventor/es:

**KONG, GAPGOUNG;
LIU, ZHONGYANG y
LU, HONGLAN**

74 Agente/Representante:

FÀBREGA SABATÉ, Xavier

ES 2 498 372 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

Un sistema catalizador para la (co)polimerización de etileno

5 **Antecedentes de la invención**

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de EE.UU. nº 10/365.556, presentada el 12 de febrero de 2003, cuyo contenido completo se incorpora como referencia a la presente memoria.

10 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un sistema catalizador único basado en titanio para producir copolímeros de etileno lineales de baja densidad. Más específicamente, la presente invención se refiere a un catalizador que comprende componentes de titanio y magnesio. El catalizador es útil para producir polímeros de etileno que tengan una distribución de peso molecular estrecha y una distribución composicional de ramificación mejorada.

15 **Descripción de la técnica relacionada**

Los polímeros de polietileno son bien conocidos y son útiles en muchas aplicaciones. El copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que tiene una densidad de 0,910 a 0,945 g/cm³, se produce principalmente usando procesos en fase gaseosa y ha sido importante en los sectores de mercancías e industrial durante los últimos 20 años. Se ha dirigido una intensa investigación a desarrollar resinas de LLDPE de alto rendimiento que tengan mejor resistencia a impactos, mayor transparencia y menor contenido de cera. Por ejemplo, el superhexeno, un copolímero de etileno que tiene hexeno como α -olefina, exhibe bajas distribuciones de peso molecular y bajas distribuciones composicionales. Se han centrado muchos esfuerzos en desarrollar nuevos sistemas catalizadores para producción que tengan estas propiedades.

Los sistemas catalizadores de sitio único que emplean compuestos organometálicos tales como compuestos de metalloceno son conocidos por ser superiores en el control de las distribuciones de peso molecular y las distribuciones composicionales de ramificación. Desgraciadamente, es difícil aplicar estos catalizadores a las plantas existentes, así que el uso de dichos sistemas en procesos de fase gaseosa para producir LLDPE se ha desarrollado lentamente. También las propiedades de solubilidad de los compuestos organometálicos (MAO) conducen a procesos de inmovilización sobre soportes inorgánicos menos favorables, dificultando adicionalmente su aplicabilidad.

En contraposición, los catalizadores basados en titanio sobre soporte (catalizadores de Ziegler-Natta) son directamente aplicables a los procesos existentes sin modificación. Consiguientemente, ha habido un intenso desarrollo de sistemas catalizadores basados en titanio para mejorar la distribución de peso molecular y la distribución composicional del LLDPE.

La patente de EE.UU. nº 4.478.221 y la patente europea nº 0 703 246 A1 describen un sistema catalizador de Ziegler-Natta muy común. Se hace reaccionar polvo metálico de magnesio con cloruro de butilo en un disolvente no polar en presencia de Ti(OR)₄. El tratamiento adicional con TiCl₄/Ti(OR)₄/cloruro de butilo da como resultado la formación de un catalizador adecuado para la copolimerización de etileno en fase gaseosa. Sin embargo, el LLDPE obtenido usando este catalizador no tiene la distribución de peso molecular estrecha y la distribución composicional que se desean en las resinas más nuevas de alto rendimiento.

Se describen otros ejemplos de catalizadores basados en titanio para LLDPE tradicionales en las patentes de EE.UU. nº 5.047.468, 5.091.353 y 5.192.731. La patente de EE.UU. nº 5.047.468 describe un sistema catalizador para la producción de LLDPE que se obtiene disolviendo MgCl₂ con [TiCl₃(AlCl₃)_{1/3}] en THF, preparando una solución que contiene MgCl₂ y haluro de titanio que se inmoviliza a continuación sobre soporte de sílice. En las patentes de EE.UU. nº 5.091.353 y 5.192.731, se disuelve MgCl₂ en un disolvente electrodonante y se hace reaccionar con compuestos de alquilaluminio para solidificar el haluro de magnesio con compuestos de alcóxido de aluminio. Poner en contacto el sólido con haluro de titanio proporciona un catalizador sólido con buena morfología y capacidad de copolimerización.

Las patentes de EE.UU. nº 5.260.245, 5.336.652 y 5.561.091 describen un sistema catalizador en el que se hacen reaccionar dialquilmagnesio y compuestos de silano con un grupo -OH de un soporte de sílice, que se pone entonces en contacto con un haluro de metal de transición, formando un sitio activo relativamente homogéneo. Este sistema catalizador exhibe más capacidad de polimerización o copolimerización de etileno homogéneo que los sistemas catalizadores basados en magnesio-haluro de titanio (IV) tradicionales. Sin embargo, este sistema catalizador requiere etapas de procesamiento adicionales porque el soporte de sílice debe tratarse, químicamente o por calentamiento, para retirar el agua unida y el exceso de grupos -OH antes de la formación del catalizador.

La mayoría de los procedimientos de preparación descritos en el ramo para el control catalítico de la distribución de peso molecular y/o la distribución composicional de ramificación están orientados a la complicada tarea de controlar

el proceso de formación del sitio activo, lo que a su vez requiere un cuidadoso control del proceso de precipitación de catalizador para asegurar propiedades de catalizador consistentes. Las propiedades del catalizador empeoran en ausencia de dicho control sobre el proceso de precipitación. Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso sencillo y eficaz para obtener un sistema catalizador basado en magnesio-titanio para controlar una distribución de peso molecular estrecha y una distribución composicional de ramificación mejorada.

Resumen de la invención

A la vista de las deficiencias de la técnica descritas anteriormente, la presente invención proporciona un catalizador basado en titanio que es fácil y económico de sintetizar y es capaz de producir polímero y copolímero de polietileno que tienen una distribución de peso molecular estrecha y una distribución composicional estrecha.

Es un aspecto de la presente invención un componente catalizador A basado en metal de magnesio-titanio que se prepara por:

tratar un soporte de haluro de magnesio sólido B con un compuesto de aluminio **A-1**, que se obtiene haciendo reaccionar alquilaluminio con un compuesto de amina que tiene la fórmula H_mNR_{3-m} , en que R es un hidrocarburo alifático o aromático que tiene de 1 a 14 átomos de carbono y m es 1 ó 2,

incorporar compuestos de titanio que tienen la fórmula $TiX_n(OR)_{4-n}$ al soporte de haluro de magnesio tratado, obteniéndose el precursor de catalizador **A'**, en que X es haluro, n es menor de 5 y R es un grupo alquilo aromático o alifático,

hacer reaccionar el precursor de catalizador **A'** poniéndolo en contacto con el complejo de magnesio-amida **A-2**, que se obtiene haciendo reaccionar compuestos de alquilmagnesio representados por la fórmula $RMgR'$ con compuestos de aluminio **A-1**, en que R y R' son hidrocarburos alifáticos, proporcionando el componente **A**.

Es un aspecto adicional de la invención un sistema catalizador que comprende el componente A y un componente cocatalizador **C** de aluminio organometálico. Este sistema catalizador es útil para polimerizar etileno o copolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular estrecha y una distribución composicional estrecha.

Es un aspecto adicional de la presente invención un proceso para usar el sistema catalizador descrito anteriormente para producir copolímeros de etileno que tienen distribuciones de peso molecular y composicional estrechas y una distribución de ramificación mejorada. El proceso puede ser un proceso en fase gaseosa o en suspensión densa.

Descripción de realizaciones ilustrativas

Las reacciones químicas usadas para preparar el sistema catalizador de la presente invención se representan esquemáticamente en el Esquema 1 y se describen con detalle a continuación.

Esquema 1:



Preparación de compuestos de aluminio **A-1** (Ec. 1)

Se preparan compuestos de aluminio **A-1** que contienen nitrógeno haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio con una amina primaria o secundaria. La reacción se lleva a cabo en un disolvente no polar tal como hexano, heptano o tolueno.

Dependiendo de la naturaleza de la amina, la reacción según la Ec. 1 puede dar como resultado la formación de un enlace de aluminio-amida, como se manifiesta por el desarrollo moderado de calor y gas (presuntamente el alcano a medida que se elimina) o, como alternativa, el enlace de nitrógeno-hidrógeno de la amina puede permanecer intacto y la Ec. 1 puede producir un aducto de ácido-base de Lewis de forma $[AlR_3][H_mNR'_{3-m}]$. En cualquier caso, el producto de reacción **A-1** es adecuado para las siguientes etapas *in situ* sin separación ni caracterización adicional.

Los ejemplos de compuestos de amina adecuados incluyen cualquier compuesto que tenga un enlace nitrógeno-hidrógeno, por ejemplo, aminas primarias tales como etilamina, propilamina, butilamina, *terc*-butilamina, hexilamina, heptilamina o aminas secundarias incluyendo dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, di-*sec*-butilamina, di-*terc*-butilamina, dihexilamina, dicitclohexilamina, piperidina y aminas aromáticas, incluyendo anilina o

derivados de anilina tales como 2,6-dietilanilina ó 2,6-di-*terc*-butilanilina. Los ejemplos de compuestos de alquilaluminio adecuados incluyen compuestos que contienen enlaces de alquilo-aluminio reactivos, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio o sus derivados. Las temperaturas de reacción pueden variar dependiendo del carácter de los compuestos de amina, pero son típicas temperaturas de reacción moderadas de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 °C. La relación molar de alquilaluminio a amina es típicamente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5.

Preparación de la especie de soporte de haluro de magnesio activo B (Ec. 2)

Como se usa en la presente memoria, el término soporte de "haluro de magnesio activo" hace referencia a haluro de magnesio que es adecuado con fines catalíticos. La especie de soporte de la presente invención puede prepararse usando cualquier de los diversos procedimientos conocidos en la materia para preparar haluro de magnesio. Por ejemplo, el haluro de magnesio puede sintetizarse haciendo reaccionar polvo metálico de magnesio con un haluro de alquilo en un disolvente no polar en presencia de alcóxido de aluminio. Esta reacción puede iniciarse usando una cantidad catalítica de Al(OR)'_3 a alta temperatura, por ejemplo de aproximadamente 80°C a aproximadamente 100°C. Una vez iniciada, se mantiene una reacción continua entre magnesio y haluro de alquilo alimentando el haluro de alquilo con una cantidad adecuada de Al(OR)'_3 para soportar la reacción hasta que todo el polvo de magnesio se convierte en haluro de magnesio sólido. Puede usarse una pequeña cantidad de un agente orgánico electrodonante tal como un compuesto de éster o alcoxisilano para controlar el tamaño de partícula del soporte de haluro de magnesio. Después de consumir el polvo de magnesio por la reacción, una agitación adicional a entre 80°C y 100°C durante 1 a 4 horas completa la reacción, formando el soporte de haluro de magnesio.

Puede obtenerse un soporte esférico de haluro de magnesio haciendo reaccionar una solución de R_2Mg con un haluro de alquilo en un disolvente mixto de éter y heptano, como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.987.212, cuyo contenido completo se incorpora a la presente como referencia. Puede hacerse reaccionar una solución de haluro de magnesio en un disolvente mixto de alcohol e hidrocarburo con compuestos de alquilaluminio, produciendo un soporte de haluro de magnesio que contiene aluminio, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.091.353, cuyo contenido completo se incorpora a la presente como referencia. La patente de EE.UU. n° 5.990.034, cuyo contenido completo se incorpora a la presente como referencia, divulga un procedimiento para preparar haluro de magnesio haciendo reaccionar alquilmagnesio y alquilaluminio con un compuesto de clorosilano que contiene un enlace de Si-H.

Según otra realización, puede usarse como soporte un material portador inorgánico tal como sílice que contiene una especie de haluro de magnesio para el sistema catalizador de la presente invención. Por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 5.192.731, cuyo contenido completo se incorpora a la presente como referencia, describe un procedimiento para preparar sílice que contiene haluro de magnesio mediante la puesta en contacto de la sílice con un compuesto organoaluminico, haciendo reaccionar la especie resultante con una solución de haluro de magnesio disuelto en un disolvente de hidrocarburo/alcohol y tratándola con un compuesto organometálico reductor.

Tratamiento del soporte con A-1 (Ec. 3)

Según una realización de la presente invención, se pone en contacto un soporte de haluro de magnesio como se describe anteriormente con el compuesto de aluminio **A-1**. Según una realización, esta reacción se lleva a cabo a una temperatura baja, por ejemplo de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 40 °C, durante aproximadamente 6 a aproximadamente 12 horas en un disolvente no polar. Sin limitarse a teoría alguna, se cree que cierta cantidad del complejo de aluminio se carga sobre la superficie del soporte de haluro de magnesio. Se separa entonces el material de soporte y se lava con un disolvente no polar.

Reacción de haluro de titanio con el soporte tratado para proporcionar el precursor de catalizador A' (Ec. 4).

Según una realización, se pone en contacto el soporte tratado con un haluro de titanio de fórmula $\text{TiX}_n(\text{OR})_{4-n}$. Sin limitarse a teoría alguna, se cree que esto inmoviliza una cierta cantidad del componente de titanio sobre el soporte. Esta reacción puede llevarse a cabo a cualquier temperatura, pero se desarrolla convenientemente a aproximadamente 10 °C a aproximadamente 30 °C y se completa típicamente en aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 1 hora en un disolvente no polar. El soporte puede lavarse posteriormente con hexano u otro disolvente no polar adecuado. Los ejemplos de haluros de titanio adecuados, representados por $\text{TiX}_n(\text{OR})_{4-n}$, incluyen tetrahaluros de titanio tales como TiCl_4 , TiBr_4 , TiI_4 , o haluros de alcoxítanio tales como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3\text{Cl}$, o de tetraalcoxítanio tales como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$. Entre estos compuestos de haluro de titanio, se prefieren particularmente los trihaluros de alcoxítanio.

Preparación de los compuestos de magnesio-amida A-2 (Ec. 5).

Los complejos de magnesio-amida **A-2** de la presente invención pueden prepararse convenientemente a partir de los compuestos de aluminio **A-1** inmediatamente después de la preparación de **A-1** (Ec. 1), haciendo reaccionar la mezcla de **A-1** resultante de la (Ec. 2) con alquilmagnesio. Como se menciona anteriormente, no se requiere

separación ni purificación de la mezcla de **A-1** antes de esta etapa. Se añade simplemente un compuesto de alquilmagnesio según la fórmula $RMgR'$ a la solución de **A-1** resultante de la (Ec. 1) y se agita la solución, por ejemplo a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora. Los ejemplos de compuestos de alquilmagnesio adecuados incluyen dibutilmagnesio, butiloctilmagnesio y butiletilmagnesio. Los compuestos según **A-2** son típicamente muy solubles en disolventes no polares y son estables a temperatura ambiente. Pueden usarse típicamente *in situ* sin purificación adicional ni separación.

Preparación del componente catalizador A (Ec. 6).

Después de incorporar los compuestos de haluro de titanio al soporte de haluro de magnesio (Ec. 5), se pone en contacto el precursor de catalizador sólido **A'** con los compuestos de magnesio-amida **A-2** preparados anteriormente (Ec. 5), dando el catalizador **A**. Según una realización, la reacción de contacto con compuestos de magnesio-amida **A-2** se lleva a cabo a temperatura ambiente durante aproximadamente 6 a aproximadamente 12 horas. Como alternativa, la reacción puede efectuarse a temperaturas moderadas tales como de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 50 °C, durante aproximadamente 2 a aproximadamente 5 horas. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en disolventes no polares, por ejemplo, pentano, hexano o heptano. Pueden usarse otros disolventes sin apartarse del alcance de la invención, pero se ha observado que cuando se usan disolventes aromáticos tales como benceno y tolueno, la actividad del catalizador tiende a disminuir.

Componente cocatalizador **C** de aluminio organometálico.

El componente catalizador soportado **A** preparado anteriormente puede combinarse con cocatalizadores **C** de alquilaluminio ordinarios para polimerizar etileno. Los cocatalizadores de alquilaluminio se usan en una cantidad que es suficiente para promover las actividades de polimerización del componente **A** de componente catalizador sólido. Según una realización, la relación molar de Al/Ti varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 500, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 100, y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 30. Los ejemplos de compuestos catalizadores de alquilaluminio adecuados incluyen trietilaluminio, triisobutilaluminio, triocetilaluminio, trimetilaluminio y cloruro de dialquilaluminio tal como cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio y sesquicloruro de alquilaluminio, tal como sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de butilaluminio.

Polimerización usando el componente catalizador A y el cocatalizador C.

El componente catalizador **A** de la presente invención puede usarse para polimerizar etileno o copolimerizar etileno con una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono, en presencia del componente **C** organometálico de aluminio. Los ejemplos de α -olefinas adecuadas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno. La polimerización de etileno o copolimerización de etileno con una α -olefina puede llevarse a cabo en fase líquida (suspensión densa) o de vapor en presencia o ausencia de un disolvente de polimerización inerte. Los ejemplos siguientes demuestran la polimerización usando un procedimiento de suspensión densa. Esto es por conveniencia, y un experto en la materia reconocería que el sistema catalizador de la presente invención es también adecuado para cualquiera de los procesos en fase gaseosa conocidos en la materia. Se muestran ejemplos de procesos en fase gaseosa adecuados en las patentes de EE.UU. n° 3.922.322, 5.541.270 y 5.352.749, cuyos contenidos completos se incorporan a la presente memoria como referencias.

Según una realización, la temperatura de polimerización es de aproximadamente 20 °C a 150 °C, y la presión de polimerización es de aproximadamente 100 kg/cm²-G, especialmente de 2 a 50 kg/cm²-G. Según una realización, la polimerización o copolimerización usando el sistema catalizador de la presente invención se lleva a cabo en presencia de hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero.

Es una medida de la distribución de peso molecular la relación de índices de fluidez (MFR), que es la relación del índice de fluidez a alta carga (HLMI o $I_{21.6}$) al índice de fluidez (M.I. o $I_{2.16}$) de una resina dada, es decir:

$$MFR = HLMI / M.I.$$

Para resinas normales, los valores de MFR tienden a aumentar a medida que disminuye M.I. y los valores de MFR tienden a disminuir a medida que aumenta M.I. Se cree que la relación de índices de fluidez es un indicativo de la distribución de peso molecular del polímero y, cuanto mayor es el valor, más amplia es la distribución de peso molecular. Las resinas que tienen valores de MFR relativamente bajos para un índice de fluidez M.I. dado, tienen típicamente distribuciones de peso molecular relativamente estrechas. Adicionalmente, las resinas de LLDPE que tienen valores de MFR relativamente bajos producen películas con mejores propiedades de resistencia que las resinas con altos valores de MFR.

El componente catalizador **A** de la presente invención, cuando se usa en presencia del cocatalizador **C** de alquilaluminio ordinario, polimeriza un copolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular significativamente más estrecha y una distribución composicional de ramificación más mejorada que el copolímero

preparado con catalizadores de referencia, como se indica por los menores MFR y menor punto de fusión de los copolímeros resultantes. También el presente componente catalizador muestra una respuesta de comonomero mejorada, indicada por los menores valores de densidad para los polímeros resultantes, en comparación con los polímeros preparados usando catalizadores ordinarios a la misma relación molar de comonomero/etileno. El componente catalizador A sólido de la presente invención es útil para producir resinas de copolímero de etileno que tienen densidades de aproximadamente 0,910 a aproximadamente 0,960 g/cm³ a partir de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 10 carbonos.

Se incluyen los siguientes ejemplos para demostrar las realizaciones particulares de la invención. Debería apreciarse por los expertos en la materia que las técnicas divulgadas en los ejemplos siguientes representan técnicas descubiertas por el inventor que funcionan bien en la práctica de la invención, y por tanto pueden considerarse que constituyen algunos de los modos preferidos para su práctica. Sin embargo, los expertos en la materia deberían apreciar, a la vista de la presente divulgación, que pueden hacerse muchos cambios en las realizaciones específicas que se divulgan y seguir obteniéndose un resultado parecido o similar sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

Ejemplo 1

Preparación del soporte de haluro de magnesio. Se introdujeron polvo de magnesio (3,2 g), hexano (400 ml) y yodo (0,23 g) sucesivamente en un matraz de vidrio de 1 l y se calentó la mezcla con agitación a 80 °C. Cuando la temperatura alcanzó los 80 °C, se introdujeron rápidamente tri(sec-butoxi)aluminio (0,83 g) y benzoato de etilo (0,94 ml), seguido de la lenta introducción durante 4 horas de cloruro de n-butilo (30 ml). Después de la adición de cloruro de n-butilo, se agitó la mezcla de reacción a 80 °C durante 2 horas más y se enfrió entonces a temperatura ambiente (20 °C). Se lavó por triplicado el precipitado resultante con 400 ml de hexano, obteniéndose el soporte de haluro de magnesio sólido B.

Síntesis de los compuestos de aluminio A-1 y los complejos de magnesio-amida A-2. Se dispuso una solución de trietilaluminio (100 mmol) en hexano en un matraz de 200 ml, se añadió dicitclohexilamina (200 mmol) lentamente durante 30 minutos y se agitó durante 1 hora, dando una solución amarilla pálida de aluminio **A-1**. Se mezclaron una solución de dibutilmagnesio en heptano (20 mmol) y una solución de 40 mmol de aluminio **A-1**, dando una solución transparente **A-2** que se usó sin separación ni purificación adicional.

Preparación del catalizador A. Se dispuso el soporte de haluro de magnesio **B** (3,0 g) preparado anteriormente en un matraz de 500 ml con 150 ml de hexano y se trató con 6 mmol de la solución de aluminio **A-1**. Después de 6 horas de agitación a temperatura ambiente, se decantó la parte líquida y se lavó el sólido con 200 ml de hexano. Se añadió tricloruro de 2-etilhexoxitanio (15 mmol) con 150 ml de hexano y se agitó la mezcla en suspensión densa durante 1 hora a temperatura ambiente, dando **A'**. Se decantó el líquido y se lavó el sólido con 500 ml de hexano. Se llevó el volumen de hexano a 150 ml y se añadió el complejo de magnesio-amida **A-2** (3,0 mmol). Se agitó la mezcla a 40 °C durante 3 horas, dando el catalizador A. El análisis muestra que A contiene un 3,9 % de Ti.

Polimerización de etileno. Se purgó un reactor de autoclave de 2,0 l con nitrógeno y se cargó con 1000 ml de hexano purificado. Se elevó la temperatura a 65 °C y se añadieron (n-C₈H₁₇)₃Al (2,0 mmol) y el catalizador A (0,05 g) bajo una purga de nitrógeno lenta. Se cerró el respiradero del reactor y se aumentó la temperatura a 85 °C. Se elevó la presión interna a 16 psi con hidrógeno y se introdujo entonces etileno para mantener la presión total a 90 psi. Se llevó a cabo la polimerización durante 1 hora. Después de la polimerización, se filtró la suspensión de polímero y se secó el polímero. Los resultados de la polimerización se resumen en la Tabla 1.

Copolimerización de etileno/1-hexeno. Se purgó un reactor de autoclave de 2,0 l con nitrógeno y se cargó con 1000 ml de hexano purificado. Se añadió 1-hexeno (60 ml) y se elevó la temperatura a 65 °C. Se inyectaron (n-C₈H₁₇)₃Al (2,0 mmol) y el catalizador A (0,05 g) bajo una purga de nitrógeno lenta. Se cerró el respiradero del reactor y se aumentó la temperatura a 85 °C. Se elevó la presión interna a 12 psi con hidrógeno y se introdujo entonces etileno para mantener la presión total a 90 psi. Se llevó a cabo la polimerización durante 30 minutos. Después de la polimerización, se añadió metanol para inactivar la reacción y se filtró y secó la suspensión de polímero. Los resultados de la polimerización se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Preparación del soporte de haluro de magnesio B. Se preparó el soporte sólido de haluro de magnesio que contenía aluminio según la patente de EE.UU. 4.987.212. Se mezcló hexano (200 ml) con 172 ml de una solución de butiloxtilmagnesio al 0,865 M en heptano y 60 ml de diisooamiléter. Se calentó el reactor a 50 °C y se añadieron gota a gota durante 3 horas 32 ml de cloruro de *tert*-butilo. Después de esta adición, se mantuvo la suspensión a 50 °C durante 2 horas y se lavó el precipitado 6 veces con hexano, dando el soporte sólido de haluro de magnesio.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 para preparar los compuestos de aluminio **A-1**, los complejos de magnesio-amida **A-2** y el componente catalizador A. Se llevó a cabo la polimerización de etileno y de etileno/1-hexeno del mismo modo que en el ejemplo 1, y los resultados se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplos 3 a 5

5 **Preparación del componente catalizador A.** Se preparó el componente catalizador A del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto por que se reemplazó el tricloruro de 2-etilhexoxitanio por los siguientes compuestos de titanio:

Ejemplo	Compuesto de titanio
3	Ti(OBu) ₂ Cl ₂
4	Ti(OBu)Cl ₃
5	Ti(OEt)Cl ₃

10 Se llevó a cabo la polimerización de etileno y de etileno/1-hexeno del mismo modo que en el ejemplo 1, y se enumeran los resultados en la Tabla 1.

Ejemplo 6

15 **Preparación del componente catalizador A.** Se prepararon el soporte de haluro de magnesio B y los complejos de metal-amida A-2 como se describe en el ejemplo 1. Se dispuso el soporte de magnesio B (3,0 g) en un matraz de 500 ml con 150 ml de hexano y se añadieron entonces 6 mmol del compuesto de aluminio A-1 (obtenido añadiendo 6 mmol de *tert*-butilamina a una solución de 6 mmol de Et₃Al a temperatura ambiente). Se dejó la mezcla durante 6 horas a temperatura ambiente y se decantó. Se lavó el sólido restante con 300 ml de hexano. Se añadió TiCl₃(2-etilhexoxilo) (15 mmol) y se agitó la mezcla de suspensión densa durante 30 minutos a temperatura ambiente, se decantó y se lavó con 500 ml de hexano. Después de rellenar con hexano hasta 150 ml, se añadieron 3,0 mmol de la solución de magnesio-amida A-2 seguido de la agitación a 40 °C durante 3 horas, dando el catalizador A. El análisis muestra que A contiene un 4,1 % de Ti. La polimerización de etileno y de etileno/1-hexeno se llevó a cabo como se describe en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

25 **Preparación del componente catalizador A.** Se prepararon el soporte de haluro de magnesio B y los complejos de magnesio-amida A-2 como se describe en el ejemplo 1. Se dispuso el soporte de magnesio B (3,0 g) en un matraz de 500 ml con 150 ml de hexano y se añadieron entonces 6 mmol del compuesto de aluminio A-1 (que se obtuvo añadiendo 12 mmol de piperidina a una solución de 6 mmol de Et₃Al a temperatura ambiente). Se agitó la mezcla durante 6 horas a temperatura ambiente, se decantó y se lavó con 300 ml de hexano. Se añadió TiCl₃(2-etilhexoxilo) (15 mmol) y se agitó la suspensión densa durante 30 minutos a temperatura ambiente, se decantó y se lavó con 500 ml de hexano. Después de rellenar con hexano hasta 150 ml, se añadió una solución de 3,0 mmol de metal-amida A-2 y se agitó a 40 °C durante 3 horas, dando el catalizador A. El análisis muestra que A contiene un 4,0 % de Ti. Se llevó a cabo la polimerización de etileno y de etileno/1-hexeno como se describe en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplos 8 a 10

40 **Preparación del componente catalizador A.** Se preparó el catalizador (A) como se describe en el ejemplo 1, excepto porque el trietilaluminio en la preparación de los compuestos de aluminio A-1 se reemplazó por los siguientes compuestos de aluminio:

Ejemplo	Compuesto de aluminio
8	iso-Bu ₃ Al
9	n-octil ₃ Al
10	Me ₃ Al

45 La polimerización de etileno y de etileno/1-hexeno se llevó a cabo como se describe en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

50 Se prepararon el soporte de haluro de magnesio B y los complejos de metal-amida A-2 como se describe en el ejemplo 1. Se dispuso el soporte de magnesio B (3,0 g) en un matraz de 500 ml con 150 ml de hexano. Se añadió TiCl₃(2-etilhexoxilo) (15 mmol), se agitó la mezcla de suspensión densa durante 1 hora a 50 °C, se decantó entonces y se lavó con 500 ml de hexano. Los resultados del análisis muestran que el componente catalizador contiene un 1,5 % de Ti. Se llevó a cabo la polimerización de etileno y de etileno/1-hexeno del mismo modo que en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en la Tabla 1. Resulta evidente por la tabla que este catalizador, que carece del tratamiento con la solución de magnesio-amida A-2, da como resultado un menor rendimiento y una mayor densidad del producto de polimerización.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó el soporte de haluro de magnesio **B** como se describe en el ejemplo 1. Se dispuso el soporte de magnesio **B** (3,0 g) en un matraz de 500 ml con 150 ml de hexano. Se añadió (n-octil)₃Al (6 mmol) y se agitó la mezcla durante 6 horas a temperatura ambiente. Se añadió TiCl₃(2-etilhexoxilo) (6 mmol), se agitó la mezcla en suspensión densa durante 1 hora a temperatura ambiente, se decantó entonces y se lavó con 500 ml de hexano. Los resultados de análisis muestran que contiene un 4,2 % de Ti. Se llevó a cabo la polimerización de etileno y de etileno/1-hexeno del mismo modo que en el ejemplo 1 y los resultados se muestran en la Tabla 1. La M.F.R. de los polímeros preparados usando este catalizador comparativo es mayor que la de aquellos preparados usando el catalizador **A**, indicando que aunque el catalizador comparativo y A tienen un contenido de Ti similar, la distribución de peso molecular obtenida usando el catalizador comparativo no es tan estrecha.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un catalizador según la patente de EE.UU. 4.748.221. Se introdujeron sucesivamente polvo de magnesio (3,2 g), 400 ml de hexano y 0,43 g de yodo en un matraz de vidrio de 1 l y se calentó a 80 °C. Se añadieron tetracloruro de titanio (3,3 g) y titanato de tetrapropilo (5,0 g) seguido de la adición lenta durante 4 horas de 30 ml de cloruro de n-butilo. Se agitó la mezcla durante 2 horas adicionales a 80 °C y se enfrió entonces a 20 °C. Se lavó el precipitado sólido con hexano tres veces, dando el catalizador comparativo 3. Se llevó a cabo la polimerización de etileno y de etileno/1-hexeno del mismo modo que en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de polimerización

Ejemplo	Polimerización de etileno			Polimerización de etileno/1-hexeno		
	Rendimiento (g)	M.I. (2,16)	MFR (*)	M.I. (2,16)	MFR (*)	Densidad
1	106	0,61	26,5	0,95	24,3	0,9230
2	99	0,97	26,8	1,2	24,8	0,9220
3	125	0,91	25,4	1,5	24,6	0,9225
4	117	0,96	26,6	1,7	24,4	0,9199
5	101	0,97	26,7	1,3	24,1	0,9235
6	96	1,30	25,2	1,8	24,3	0,9224
7	121	0,65	27,6	1,1	24,5	0,9238
8	89	0,60	27,2	0,9	25,3	0,9225
9	105	0,53	25,5	1,2	24,1	0,9211
10	102	1,05	25,1	1,5	23,9	0,9231
Comparativo 1	89	1,15	33,6	1,52	30,2	0,9336
Comparativo 2	143	1,91	38,2	2,5	32,2	0,9330
Comparativo 3	109	1,31	32,1	1,62	30,2	0,9301

Todas las composiciones y procedimientos divulgados y reivindicados en la presente memoria pueden llevarse a cabo y ejecutarse sin experimentación indebida a la vista de la presente divulgación. Aunque las composiciones y procedimientos de esta invención se han descrito en términos de realizaciones preferidas, resultará evidente para los expertos en la materia que pueden aplicarse variaciones a las composiciones y procedimientos y a las etapas o la secuencia de etapas del procedimiento descrito en la presente memoria sin apartarse del concepto, espíritu y alcance de la invención. Más específicamente, resultará evidente que ciertos agentes que están químicamente relacionados pueden sustituir a los agentes descritos en la presente memoria, consiguiéndose resultados iguales o similares. Todos dichos sustitutos y modificaciones similares evidentes para los expertos en la materia se considera que están dentro del espíritu, alcance y concepto de la invención como se definen por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un componente catalizador preparado por:
 - 5 preparar un compuesto de aluminio haciendo reaccionar una amina con un compuesto de alquilaluminio; tratar un soporte de haluro de magnesio sólido con el compuesto de aluminio; preparar un precursor de catalizador poniendo en contacto el soporte de haluro de magnesio tratado con un compuesto de titanio que tiene la fórmula $TiX_n(OR)_{4-n}$, en la que X es un haluro, n es 0 a 4 y R es un grupo C_{1-14} aromático o alifático;
 - 10 preparar un complejo de magnesio-amida haciendo reaccionar un compuesto de alquilmagnesio que tiene la fórmula R_1MgR_1' , en la que R_1 and R_1' son hidrocarburos C_{1-14} alifáticos, con el compuesto de aluminio; y poner en contacto el precursor de catalizador con el complejo de magnesio-amida.
2. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el que el soporte de haluro de magnesio es una especie de haluro de magnesio activa que comprende magnesio y cloruro.
3. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el que la especie de haluro de magnesio se prepara haciendo reaccionar polvo de magnesio con un haluro de alquilo.
- 20 4. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el que el compuesto de aluminio se prepara añadiendo el compuesto amina al compuesto de alquilaluminio y añadiéndose entonces al soporte de haluro de magnesio sin purificación.
5. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el que la amina se selecciona del grupo que consiste en aminas primarias, aminas secundarias, aminas cíclicas que tienen 4 a 14 carbonos y aminas aromáticas.
- 25 6. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el que la amina se selecciona del grupo que consiste en etilamina, propilamina, butilamina, *terc*-butilamina, hexilamina, heptilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, di-*sec*-butilamina, di-*terc*-butilamina, dihexilamina, dicitclohexilamina, piperidina, 2,6-dietilanilina, 2,6-di-*terc*-butilanilina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, ciclooctilamina, anilina, piperidina, pirrolidina, pirrol, toluidina y derivados de anilina sustituidos.
- 30 7. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el que la relación atómica de aluminio a magnesio en el soporte de haluro de magnesio tratado es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 50,0.
- 35 8. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el que la relación atómica de titanio a magnesio en el precursor de catalizador es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10.
9. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el que la relación atómica de aluminio a magnesio en el complejo de magnesio-amida es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10.
- 40 10. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el que la relación atómica de magnesio a titanio en el precursor de catalizador es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10.
- 45 11. El componente catalizador de la reivindicación 1, en el que el compuesto de alquilmagnesio se selecciona del grupo que consiste en butililmagnesio, dibutilmagnesio y butiletilmagnesio.
- 50 12. Una composición de catalizador para la polimerización o copolimerización de olefinas, comprendiendo la composición de catalizador un componente catalizador y un cocatalizador, en la que el componente catalizador se prepara por
 - 55 preparar un compuesto de aluminio haciendo reaccionar una amina con un compuesto de alquilaluminio; tratar un soporte de haluro de magnesio sólido con el compuesto de aluminio; preparar un precursor de catalizador poniendo en contacto el soporte de haluro de magnesio tratado con un compuesto de titanio que tiene la fórmula $TiX_n(OR)_{4-n}$, en la que X es un haluro, n es 0 a 4 y R es un grupo C_{1-14} aromático o alifático;
 - 60 preparar un complejo de magnesio-amida haciendo reaccionar un compuesto de alquilmagnesio que tiene la fórmula R_1MgR_1' , en la que R_1 and R_1' son hidrocarburos C_{1-14} alifáticos, con el compuesto de aluminio, y poner en contacto el precursor de catalizador con el complejo de magnesio-amida; y en la que el cocatalizador es un compuesto de alquilaluminio.
13. La composición de catalizador de la reivindicación 12, en la que el compuesto de alquilaluminio se selecciona del grupo que consiste en trietilaluminio, tributilaluminio, trioctilaluminio, trimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio y sesquicloruro de butilaluminio.

65

14. Un procedimiento de producción de un componente catalizador para la polimerización o copolimerización de olefinas, comprendiendo el procedimiento:
- 5 preparar un compuesto de aluminio haciendo reaccionar una amina con un compuesto de alquilaluminio, tratar un soporte de haluro de magnesio sólido con el compuesto de aluminio; preparar un precursor de catalizador poniendo en contacto el soporte de haluro de magnesio tratado con un compuesto de titanio que tiene la fórmula $TiX_n(OR)_{4-n}$, en la que X es un haluro, n es 0 a 4 y R es un grupo C_{1-14} aromático o alifático;
- 10 preparar un complejo de magnesio-amida haciendo reaccionar un compuesto de alquilmagnesio que tiene la fórmula R_1MgR_1' , en la que R_1 and R_1' son hidrocarburos C_{1-14} alifáticos, con el compuesto de aluminio; y poner en contacto el precursor de catalizador con el complejo de magnesio-amida.
15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la relación atómica de aluminio a magnesio en el soporte de haluro de magnesio tratado es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 50.
16. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la relación atómica de titanio a magnesio en el precursor de catalizador es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10.
17. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la relación atómica de aluminio a magnesio en el complejo de magnesio-amida es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10.
18. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la relación atómica de magnesio a titanio en la composición de catalizador es de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10.