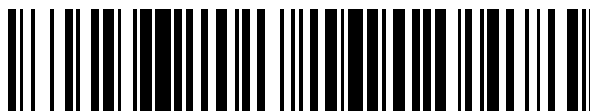


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 141**

51 Int. Cl.:

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/611 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2009 E 09730343 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2264075**

54 Título: **Componente de catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno, catalizador de la polimerización de etileno y método para la polimerización de etileno**

30 Prioridad:

08.04.2008 JP 2008100255

05.09.2008 JP 2008228490

14.01.2009 JP 2009005610

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

24.06.2016

73 Titular/es:

MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-7117, JP

72 Inventor/es:

MATSUNAGA, KAZUHISA;
YAMAMOTO, HIDEKI;
YAMAMOTO, KUNIO;
SHINOZAKI, TETSUNORI y
TAKAHASHI, KIYOSHI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 575 141 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 de titanio sólido para la polimerización de etileno, catalizador de la polimerización de etileno y método para la polimerización de etileno

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un componente catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno, un catalizador de la polimerización de etileno y un método de polimerización de etileno, cada uno de los cuales proporciona un polímero de etileno que tiene menos componentes solubles en disolventes y una buena propiedad de partícula a un actividad muy alta y cada uno de que es excelente en lo que respecta a la actuación de control del peso molecular.

10

Antecedentes de la invención

15

Los polímeros de etileno tales como homopolietileno y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) son excelentes en una transparencia, una resistencia mecánica y similares, y se usan ampliamente como película y similares. Hasta ahora se han conocido varios métodos de producción de polímeros de etileno y se sabe que el uso de un catalizador de titanio sólido que comprende un componente catalizador de titanio que contiene titanio, magnesio, un halógeno y un donante de electrones como componente opcional hace posible producir polímeros de etileno a una actividad alta de polimerización. En particular, en un documento de patente 1 se describe que un catalizador para la polimerización de etileno que comprende como componente catalizador de titanio, un componente catalizador de titanio sólido obtenido poniendo en contacto un compuesto de magnesio que contiene halógeno preparado en un estado líquido con un compuesto de titanio líquido y un compuesto de sílice orgánica que no tiene hidrógenos activos muestra una actividad alta. Adicionalmente, en un documento de patente 2 se describe que los polímeros que tienen propiedades de partícula excelentes se producen mediante el uso de un catalizador de la polimerización de olefinas que comprende un compuesto de aluminio seleccionado de aluminosiloxano, un producto de reacción de alquilaluminio y calixareno, y un producto de reacción de alquilaluminio y ciclodextrina, un compuesto de magnesio que contiene halógeno y un compuesto de titanio.

20

25

30

Por otro lado, si el etileno se puede polimerizar a una actividad más alta en la producción de polímeros de etileno, no solo mejora la productividad sino también un residuo catalizador por polímero, particularmente una cantidad de halógeno se reduce y, por tanto, se pueden resolver los problemas tales como la generación de óxido en un molde en el moldeado. De acuerdo con lo anterior se desea un componente catalizador de titanio que puede polimerizar el etileno a una actividad más alta.

35

Los polímeros obtenidos polimerizando etileno normalmente se obtienen en forma de polvo con independencia de un método de suspensión, un método de fase gaseosa y similares. En este caso, preferentemente son polímeros de etileno que no contienen polvos finos y tienen una distribución estrecha del tamaño de partícula y que son excelentes en lo que respecta a la fluidez de la partícula. Los polímeros de etileno que son excelentes en cuanto a las propiedades de partícula tienen varias ventajas de que se pueden usar tal como son sin sedimentar dependiendo de los usos.

40

Adicionalmente, se conoce un método donde una distribución del peso molecular se amplía mediante polimerización de múltiples etapas con el fin de obtener una película que es excelente en cuanto a transparencia y la resistencia mecánica. Normalmente, un peso molecular se controla añadiendo hidrógeno, pero la actividad tiende a reducirse cuando se eleva una cantidad de hidrógeno para producir una parte de peso molecular bajo. Es decir, un catalizador que puede controlar un peso molecular con una cantidad pequeña de hidrógeno es ventajoso en términos de actividad, incluso en la polimerización de múltiples etapas. De acuerdo con lo anterior, se desea un catalizador de la polimerización de etileno que tiene una propiedad excelente de controlar un peso molecular mediante hidrógeno, que se denomina respuesta de hidrógeno.

45

50

Asimismo, un componente soluble en disolvente de polimerización tiende a incrementarse a la hora de producir una parte de peso molecular bajo mediante polimerización de múltiples etapas y mediante producto que comprende el componente soluble que se desea reducir en beneficio del rendimiento del producto y la correspondencia ambiental.

55

El documento de Patente 3 describe un proceso para la fabricación de catalizadores de polimerización de poliolefinas donde después de la fabricación de una solución homogénea de compuestos de magnesio usando compuestos de magnesio y alcoholes junto con disolventes de hidrocarburos y ponerlos en contacto con compuestos de titanio mediante la adición de aluminio orgánico, la mezcla se trata de nuevo con aluminio orgánico o alcoholes con 5 o menos átomos de carbono, a continuación, de pone en contacto con compuestos de titanio.

60

El documento de patente 4 describe un proceso para la polimerización y copolimerización de olefinas usando un catalizador complejo de titanio sólido producido mediante un método que comprende tres etapas: (i) producir una solución que contiene magnesio a partir de un compuesto de magnesio no reductor; (ii) precipitar los componentes sólidos mediante la reacción de la solución con un compuesto de metal de transición; y (iii) hacer reaccionar los

65

componentes sólidos precipitados con un compuesto de metal de transición de nuevo en presencia de un donante de electrones interno.

5 El documento de patente 5 describe un vehículo compuesto de partículas esféricas que se pueden obtener poniendo en contacto un haluro de magnesio con uno o más compuestos donantes de electrones para formar una solución, a continuación, mezclar la solución con el material de sílice que tiene un tamaño promedio de partícula inferior a 10 micrómetros para formar una mezcla y secar la mezcla a través de un proceso de secado por pulverización. Se dice que el vehículo compuesto es útil para la polimerización de olefinas, en particular para la polimerización de propileno.

10 El documento de patente 6 se refiere a un proceso para producir un polímero de olefina que comprende la polimerización de una olefina que tiene tres o más átomos de carbono en presencia de un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende un componente catalizador de titanio sólido que comprende titanio, magnesio, halógeno y un compuesto de éster cíclico específico.

15 El documento de patente 7 describe componentes catalíticos para la polimerización de olefinas que comprende un compuesto de titanio, que tiene al menos un enlace Ti-halógeno, al menos dos compuestos donantes de electrones soportados sobre un dihaluro de Mg. Al menos uno de los compuestos donantes de electrones se especifica que se selecciona de éteres que contienen dos o más grupos éter que se caracterizan adicionalmente por la formación de complejos con dicloruro de magnesio anhidro en una cantidad de menos de 60 moles por 100 g de $MgCl_2$ y por el fracaso de entrar en las reacciones de sustitución con $TiCl_4$ o mediante la reacción de esa manera por menos de 50 % en moles, y se selecciona al menos otro compuesto donante de electrones a partir de ésteres de ácidos mono o policarboxílicos.

25 El documento de patente 8 describe un componente catalizador de titanio sólido [Ia] que contiene magnesio, halógeno, titanio y un compuesto que tiene al menos dos enlaces éter con una pluralidad de átomos de unión intermedios existentes. En virtud del uso de tales catalizadores, se dice que la polimerización procede de manera eficiente y con una actividad catalítica elevada, dando polímeros que tienen una estereoespecificidad alta.

30 El documento de patente 9 se refiere a un proceso para producir un polímero de α -olefina que comprende polimerizar o copolimerizar (a) α -olefina(s) de C_3 o superior en presencia de un catalizador de la polimerización de olefinas que comprende un componente catalizador de titanio sólido (I) que contiene titanio, magnesio, halógeno, y un compuesto con una estructura específica que tiene dos o más enlaces éter y un componente catalizador organometálico (II) con una actividad catalítica alta. Se dice que un polímero basado en 4-metil-1-penteno obtenido mediante polimerización usando un catalizador de este tipo es excelente en cuando a la tacticidad, transparencia, resistencia al calor y capacidad de liberación, y el polímero es especialmente adecuado para una película de liberación.

40 Documento de patente 1: JP 1997-328514A

Documento de patente 2: JP 1998-53.612A

Documento de patente 3: WO 00/75197 A1

45 Documento de patente 4: GB 2 325 004 A

Documento de patente 5: EP 1 609 805 A1

50 Documento de patente 6: EP 1.840.138 A1

Documento de patente 7: WO 99/57160 A1

Documento de patente 8: EP 0 452 156 A2

55 Documento de patente 9: EP 1.816.146 A1

Divulgación de la invención

60 A la luz de los antecedentes descritos anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar un componente catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno que puede polimerizar el etileno a una actividad alta, que es excelente en una respuesta de hidrógeno, que subproduce menos componente soluble en disolvente y que puede producir un polímero de etileno que tiene una buena propiedad de partícula, un catalizador de la polimerización de etileno y un método de polimerización de etileno donde se usa el catalizador.

65 Los presentes inventores han investigado los problemas con el fin de resolverlos. Como resultado, sorprendentemente han descubierto que un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de

etileno obtenido poniendo en contacto un compuesto de magnesio líquido (A) que comprende un compuesto de magnesio y dos o más tipos de donantes de electrones que tienen un número específico de átomos de carbono con un compuesto de titanio líquido (C) en presencia de un donante de electrones (B) puede resolver los problemas y, por tanto, han realizado la presente invención.

5

Es decir, la presente invención proporciona:

10

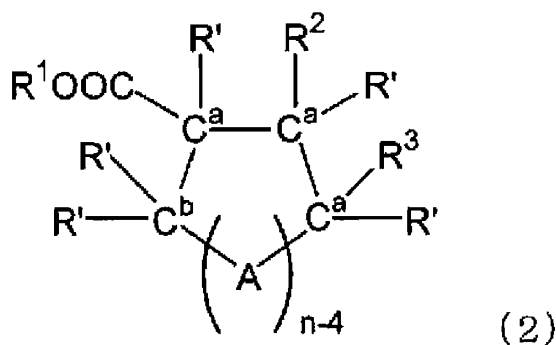
Un método de producir un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno, donde el método comprende poner en contacto un compuesto de magnesio líquido (A) que comprende un compuesto de magnesio, un donante de electrones (a) que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y un donante de electrones (b) que tiene de 6 a 30 átomos de carbono con un compuesto de titanio líquido (C) en presencia de un donante de electrones (B),

15

donde el componente (I) comprende titanio, magnesio y un halógeno, donde el donante de electrones (B) es:

20

- (i) un éster de ácido orgánico que es un éster de ácido benzoico;
- (ii) un compuesto representado por la siguiente Fórmula (2);
- (iii) un compuesto diéter representado por la siguiente Fórmula (3); o
- (iv) una mezcla de éster de ácido benzoico y un compuesto diéter representad por la siguiente fórmula (3),



25

donde en la fórmula (2), C^a y C^b representan un átomo de carbono; n representa un número entero de 5 a 10; R² y R³ son cada uno independientemente COOR¹ o R', y al menos uno de R² y R³ es COOR¹; en un marco cíclico, cualquier enlace carbono-carbono que no sea un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b cuando R³ es un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un doble enlace;

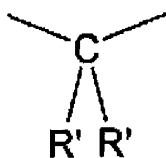
una pluralidad de R¹ es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

30

una pluralidad de R' es cada uno de forma independiente un átomo o grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio;

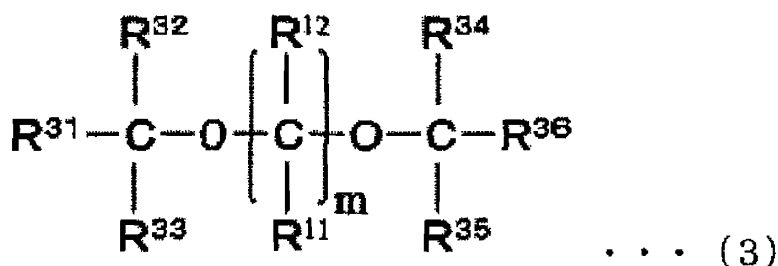
35

A es una estructura representada por la siguiente fórmula o un átomo hetero excluyendo un átomo de oxígeno:



40

donde una pluralidad de R' es el mismo que R' descrito anteriormente,



donde en la fórmula (3), m representa un número entero de 1 a 10; R¹¹, R¹² y R³¹ a R³⁶ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un sustituyente que tiene al menos un elemento seleccionado de carbono, hidrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitrógeno, azufre, fósforo, boro y silicio;

uno cualquiera de R¹¹, R¹² y R³¹ a R³⁶ pueden estar unidos para formar un anillo distinto a un anillo de benceno, y una cadena principal puede contener un átomo distinto de carbono;

donde una relación molar entre el donante de electrones (b) y un átomo de titanio cada uno contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) es de 0,2 a 100.

Preferentemente, una relación molar entre el donante de electrones (a) y un átomo de titanio cada uno contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) es de 0,01 a 100.

En una realización, la relación molar ((a)/ (b)) de la cantidad utilizada del donante de electrones (a) y la cantidad utilizada del donante de electrones (b) es menor que 1, y el donante de electrones (a), el donante de electrones (b) y el donante de electrones (B) son compuestos que contienen heteroátomos, excluyendo compuestos de éter cíclicos.

En otra realización, el donante de electrones (a) es un alcohol que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y el donante de electrones (b) es un alcohol que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

Preferentemente, poniendo en contacto el compuesto de magnesio líquido (A) con el compuesto de titanio líquido (C) en la presencia del donante de electrones (B) se lleva a cabo:

poniendo en contacto una mezcla del compuesto de magnesio líquido (A) y el donante de electrones (B) con el compuesto de titanio líquido (C);

poniendo en contacto el compuesto de magnesio líquido (A), el donante de electrones (B) y el compuesto de titanio líquido (C) al mismo tiempo; o

poniendo en contacto el compuesto de magnesio líquido (A) con una mezcla del donante de electrones (B) con el compuesto de titanio líquido (C).

La presente invención también proporciona un método para producir un catalizador de la polimerización de etileno, que comprende la producción de un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno de acuerdo con la invención, y la producción de un catalizador de la polimerización de etileno que comprende dicho componente de titanio (I) y un componente catalizador de compuesto de metal orgánico (II).

También se proporciona un método de polimerización de etileno que comprende la producción de un catalizador de polimerización de etileno de acuerdo con la invención, y la homopolimerización de etileno o copolimerización de etileno con otras olefinas en presencia del catalizador de polimerización de etileno.

La presente invención también proporciona un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno obtenible mediante el método de la invención, donde en dicho método:

(i) el donante de electrones (a) es un alcohol que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y

(ii) el donante de electrones (b) es un alcohol alifático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono;

y donde una relación molar entre el donante de electrones (a) y un átomo de titanio cada uno contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) es de 0,01 a 100.

Preferentemente, una relación molar entre el donante de electrones (B) y un átomo de titanio cada uno contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) es de 0,01 a 100.

También se prefiere que la relación molar ((a)/ (b)) de la cantidad utilizada del donante de electrones (a) y la cantidad utilizada del donante de electrones (b) es menor que 1, y el donante de electrones (a), el donante de electrones (b) y el donante de electrones (B) son compuestos que contienen heteroátomos, excluyendo compuestos de éter cíclicos.

Adicionalmente se prefiere que el contacto del compuesto de magnesio líquido (A) con el compuesto de titanio líquido (C) en la presencia del donante de electrones (B) se lleve a cabo:

poniendo en contacto una mezcla del compuesto de magnesio líquido (A) y el donante de electrones (B) con el compuesto de titanio líquido (C);

poniendo en contacto el compuesto de magnesio líquido (A), el donante de electrones (B) y el compuesto de titanio líquido (C) al mismo tiempo; o

poniendo en contacto el compuesto de magnesio líquido (A) con una mezcla del donante de electrones (B) con el compuesto de titanio líquido (C).

También se proporciona un catalizador de la polimerización de etileno que comprende el componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno de la invención y un componente catalizador de compuesto de

metal orgánico (II).

Se proporciona adicionalmente un método de polimerización de etileno de la invención que utiliza un catalizador de la polimerización de etileno.

5 Ventaja de la invención

El componente catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno, el catalizador de la polimerización de etileno y el método de polimerización de etileno de acuerdo con la presente invención hace posible la producción de un polímero de etileno que contiene menos componentes solubles en disolvente y que es excelente en una forma de partículas con una excelente respuesta de hidrógeno a una alta actividad. Adicionalmente, son excelentes en el control de un peso molecular y una distribución de peso molecular del polímero de etileno obtenido.

Breve explicación de las figuras

15 La figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre una viscosidad intrínseca $[\eta]$ y una tasa de componente soluble en disolvente de los resultados de la polimerización de etileno descritos en los ejemplos y los ejemplos comparativos.

20 Realización preferida de la invención

El componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno, el catalizador de la polimerización de etileno que comprende el componente de catalizador (I) y el método de polimerización de etileno de acuerdo con la presente invención se explicarán más adelante. En la presente invención, el término "polimerización" se puede usar en el sentido de que incluye no solo la homopolimerización sino también la copolimerización, y el término "polímero" se puede usar en el sentido de que incluye no solo un homopolímero sino también un copolímero.

Componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno

30 El método de producción de un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno de acuerdo con la presente invención comprende poner el compuesto de magnesio líquido (A) que comprende el compuesto de magnesio, el donante de electrones (a) y el donante de electrones (b) en contacto con el compuesto de titanio líquido (C) en la presencia del donante de electrones (B), donde el componente (I) comprende titanio, magnesio y un halógeno. El componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno obtenido poniendo en contacto el compuesto de magnesio líquido (A) en contacto con el compuesto de titanio líquido (C) en presencia del donante de electrones (B) es excelente en la respuesta de hidrógeno, produce menos componentes solubles en disolvente, y tiende a ser responsable de proporcionar un polímero de etileno, que es excelente en una forma de partículas. El compuesto de magnesio líquido (A), el donante de electrones (B) y el compuesto de titanio líquido (C) se explicarán más adelante.

40 Compuesto de magnesio líquido (A):

Los ejemplos representativos de un método para obtener el compuesto de magnesio líquido (A) utilizado para la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno de acuerdo con la presente invención incluyen un método de poner en contacto un compuesto de magnesio conocido públicamente con el donante de electrones (a) y el donante de electrones (b) cada uno descrito más adelante, preferentemente, en presencia de un medio de hidrocarburo líquido para convertirlos en un líquido. Los compuestos de magnesio incluyen, por ejemplo, compuestos de magnesio descritos en la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 83006/1983 y la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 811/1981. En particular, se utilizan preferentemente compuestos de magnesio solubles en disolvente.

50 Para ser específicos, se pueden usar compuestos de magnesio conocidos públicamente que no tienen capacidad de reducción, incluidos: haluros de magnesio tales como cloruro de magnesio y bromuro de magnesio; haluros de alcoximagnesio, tales como cloruro de metoximagnesio y cloruro de etoximagnesio; haluros de ariloximagnesio tales como cloruro de fenoximagnesio; alcoximagnesios tales como etoximagnesio, isopropoximagnesio, butoximagnesio y 2-etilhexoximagnesio; ariloximagnesios tales como fenoximagnesio; carboxilatos de magnesio tales como estearato de magnesio.

60 Por otra parte, también se pueden usar compuestos de magnesio orgánico y compuestos de haluro de magnesio orgánico representados por los reactivos de Grignard.

Los compuestos de magnesio se pueden usar solos o en combinación de dos o más clases de los mismos. Adicionalmente, los compuestos de magnesio pueden ser compuestos complejos con otros metales, compuestos dobles o mezclas de los mismos con otros compuestos metálicos.

65 Entre ellos, los haluros de magnesio, en especial cloruro de magnesio, se utilizan preferentemente, y además del mismo, también se usa preferentemente alcoximagnesio, tal como etoximagnesio. Adicionalmente, se pueden usar

compuestos de magnesio orgánicos que tienen una capacidad de reducción, tales como reactivos de Grignard, que se ponen en contacto con haluros de titanio, haluros de silicio y haluros de alcohol.

5 Dos o más tipos de los donantes de electrones utilizados para preparar el compuesto de magnesio líquido (A) son, preferentemente, el donante de electrones (a) que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y el donante de electrones (b) que tiene de 6 a 30 átomos de carbono. Para ser específicos, preferentemente se usan alcoholes, aldehídos, aminas, ácidos carboxílicos y mezclas de los mismos, satisfaciendo cada uno de ellos los respectivos números de átomos de carbono prescritos.

10 Los siguientes compuestos se pueden enumerar como los ejemplos específicos del donante de electrones (a).

15 Los alcoholes son, preferentemente, alcoholes que tienen de 1 a 5 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, etilenglicol y n-pentanol. Entre ellos, se prefieren los alcoholes que tienen de 1 a 3 átomos de carbono que tienen menos átomos de carbono. Son, más preferentemente, etanol, n-propanol e isopropanol, en particular preferentemente etanol.

Los aldehídos incluyen etanal (acetaldehído), propanal, n-butanal y n-pentanal.

20 Las aminas incluyen etilamina, dietilamina, trimetilamina y dietilmetilamina.

Los ácidos carboxílicos incluyen ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico y ácido pentanoico.

Los compuestos se pueden utilizar en combinación de dos o más tipos de los mismos.

25 Entre los compuestos, preferentemente en particular se utilizan los alcoholes.

En general, el donante de electrones (a) tiene una alta reactividad con el componente catalizador de compuesto de metal orgánico (II) descrito más adelante y desarrolla rápidamente una actividad de catalizador, y, por lo tanto, en muchos casos se obtiene el catalizador que tiene una actividad de polimerización para etileno alta.

30 Se utiliza el donante de electrones (b) que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, más preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos del alcohol que es el donante de electrones (b) incluyen:

35 alcoholes alifáticos tales como hexanol, 2-metilpentanol, 2-etilbutanol, n-heptanol, n-octanol, 2-etilhexanol, decanol y dodecanol;
alcoholes alicíclicos, tales como ciclohexanol y metilciclohexanol;
alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico y alcohol metilbencilo; y
40 alcoholes alifáticos que contienen un grupo alcoxi, tal como n-butil cellosolve. Entre ellos se usan los alcoholes alifáticos.

45 Ejemplos de los aldehídos incluyen aldehídos que tienen 7 o más átomos de carbono, tales como aldehído cáprico y 2-etilhexilaldehído.

Ejemplos de las aminas incluyen aminas que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, tales como heptilamina, octilamina, nonilamina, laurilamina y 2-etilhexilamina.

50 Ejemplos de los ácidos carboxílicos incluyen los ácidos carboxílicos orgánicos que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, tales como ácido caprílico y ácido 2-etilhexanoico.

El donante de electrones (b) tiende a hacer que sea posible solubilizar el compuesto de magnesio con una pequeña cantidad (unidad molar).

55 El donante de electrones (b) es, preferentemente, alcoholes, y se usan más preferentemente los alcoholes que tienen 6 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos preferidos de los mismos son alcoholes alifáticos tales como hexanol, 2-etilhexanol, decanol y dodecanol, y son particularmente preferentemente 2-etilhexanol.

60 En combinación del donante de electrones (a) y el donante de electrones (b), ambos son, preferentemente, alcoholes.

65 Las cantidades utilizadas de compuesto de magnesio, el donante de electrones (a) y el donante de electrones (b) en la preparación del compuesto de magnesio líquido (A) son, aunque variadas dependiendo de los tipos de los mismos y las condiciones de contacto, de 0,1 a 20 moles, preferentemente 0,2 a 10 moles y más preferentemente 0,2 a 8 moles para el donante de electrones (a) basada en 1 mol del compuesto de magnesio y de 0,5 a 20 moles, preferentemente de 1 a 10 moles y más preferentemente de 1 a 5 moles para el donante de electrones (b) basado

en lo mismo. Asimismo, el total del donante de electrones (a) y el donante de electrones (b) representa de 1,1 a 25 moles, más preferentemente de 1,5 a 10 moles y aún más preferentemente de 2 a 5 moles basándose en 1 mol del compuesto de magnesio.

- 5 El donante de electrones (a) se utiliza preferentemente en una cantidad menor que la del donante de electrones (b). Para ser específico, (la cantidad utilizada (mol) del donante de electrones (a))/ (la cantidad utilizada (mol) del donante de electrones (b)) es, preferentemente, menor que 1, más preferentemente menor que 0,8, más preferentemente menor que 0,6, particularmente preferentemente menor que 0,5 y especialmente preferentemente menor que 0,4. Si una proporción de las cantidades utilizadas del donante de electrones (a) y el donante de electrones (b) está fuera de los intervalos, el compuesto de magnesio es menos susceptible de ser disuelto en un determinado caso. Asimismo, el donante de electrones (a), el donante de electrones (b) y el donante de electrones (B) son, preferentemente, compuestos que contienen heteroátomos, excluyendo los compuestos de éter cíclicos.

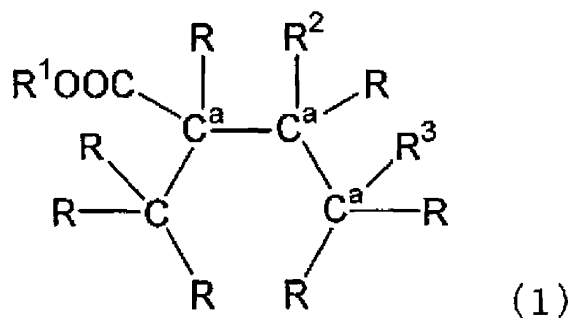
15 Ventajosamente se usa un compuesto de magnesio soluble en disolvente con el fin de obtener partículas de catalizador que tienen una excelente propiedad de partícula. Por otro lado, el donante de electrones (a) se utiliza preferentemente, como se ha descrito anteriormente, con el fin de obtener el componente catalizador de titanio sólido altamente activo (I) para la polimerización de etileno. En la presente invención, incluso si el donante de electrones (a) y el donante de electrones (b) se utilizan en combinación, el componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno que tiene una excelente propiedad de partícula se puede obtener, sorprendentemente, sin dañar al efecto de mostrar la alta actividad en la polimerización de etileno.

20 El compuesto de magnesio líquido (A) se prepara preferentemente en un medio de hidrocarburo líquido. El magnesio en el medio de hidrocarburo líquido se utiliza a una concentración de 0,1 a 20 mol/litro, preferentemente de 0,5 a 5 mol/litro. Los medios de hidrocarburos líquidos incluyen compuestos de hidrocarburos conocidos públicamente, tales como heptano, octano y decano, como los ejemplos preferidos.

Donante de electrones (B):

El donante de electrones (B) es:

- 30 (i) un éster de ácido orgánico que es un éster de ácido benzoico;
 (ii) un compuesto representado por la Fórmula (2);
 (iii) un compuesto diéter representado por la siguiente Fórmula (3); o
 35 (iv) una mezcla de éster de ácido benzoico y un compuesto diéter representad por la fórmula (3).



40 En la fórmula (1), R^2 y R^3 representan cada uno independientemente COOR^1 o R, y al menos uno de R^2 y R^3 es COOR^1 .

Todos los enlaces carbono-carbono en un marco de la fórmula (1) son, preferentemente, enlaces sencillos, y cualquier enlace carbono-carbono que no sea un enlace $\text{C}^a\text{-C}^a$ en el marco puede estar sustituido con un doble enlace.

45 Una pluralidad de R^1 cada uno es independientemente un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono y particularmente preferentemente de 2 a 3 átomos de carbono. Los grupos hidrocarburo incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo y eicosilo. Preferentemente es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo y decilo, más preferentemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo y 2-etilhexilo. Son particularmente preferidos etilo, n-propilo e isopropilo.

55 Una pluralidad de R' es cada uno de forma independiente un átomo o grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno

y un grupo que contiene silicio.

Entre ellos, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono se prefiere como R distinto de un átomo de hidrógeno, y es más preferido un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los grupos hidrocarburo incluyen, por ejemplo, grupos hidrocarburos alifáticos, grupos hidrocarburos alicíclicos y grupos hidrocarburos aromáticos tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, n-pentilo, ciclopentilo, n-hexilo, ciclohexilo, vinilo, fenilo y octilo, e incluyen preferentemente grupos hidrocarburos alifáticos tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y n-pentilo. Es particularmente preferentemente etilo, n-propilo e isopropilo.

Cuando R es tal grupo, se prefiere, desde el punto de vista de que no solo se puede inhibir la producción un componente soluble en disolvente que se origina de un peso molecular bajo descrito más adelante, sino también que es excelente también en una propiedad de partícula.

Además, al menos dos grupos de R pueden unidos entre sí para formar un anillo y un doble enlace y un heteroátomo pueden estar contenidos en un marco del anillo formado mediante la combinación de R entre sí. Cuando dos o más C^a al que está unido COOR¹ están contenidos en el marco del anillo, el número de átomos de carbono que forman el marco del anillo es de 5 a 10.

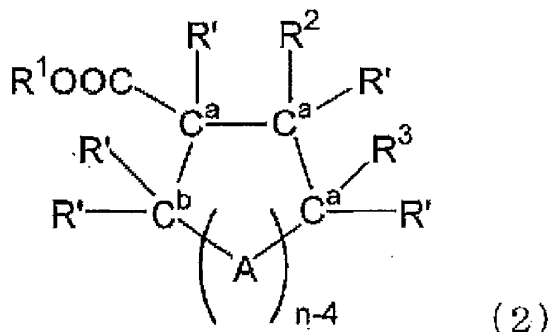
R² y R³ que no son COOR¹, preferentemente, un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo.

Entre ellos, se prefieren un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo secundario, por ejemplo, isopropilo, sec-butilo, 2-pentilo y 3-pentilo, o un grupo cicloalquilo, por ejemplo, ciclohexilo, ciclopentilo y ciclohexilmetilo. Entre ellos, al menos uno de R² y R³ que no son COOR¹ unidos a C^a es, preferentemente, un átomo de hidrógeno.

Los ejemplos del compuesto de éster dicarboxílico representado por la Fórmula (1) incluyen 2,3-bis (2-etilbutil) succinato de dietilo, 2,3-dibencilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutilo, 2,3-bis (ciclohexilmetil)succinato de dietilo, 2,3-diisobutilsuccinato de dietilo, 2,3-dineopentilsuccinato de dietilo, 2,3-diciclopentilsuccinato de dietilo y 2,3-diciclohexilsuccinato de dietilo en una forma (S, R) (S, R) pura o mezcla racémica opcional. Los compuestos de ésteres dicarboxílicos se prefieren desde el punto de vista de que son excelentes en el control de un peso molecular y una distribución del peso molecular del polímero de etileno resultante.

Los otros ejemplos incluyen sec-butilsuccinato de dietilo, hexilsuccinato de dietilo, ciclopropilsuccinato de dietilo, norbornilsuccinato de dietilo, (10)-perhidronaftilsuccinato de dietilo, trimetilsuccinato de dietilo, metoxisuccinato de dietilo, p-metoxifenilsuccinato de dietilo, p-clorofenilsuccinato de dietilo, fenilsuccinato de dietilo, ciclohexilsuccinato de dietilo, bencilsuccinato de dietilo, (ciclohexilmetil)succinato de dietilo, t-butilsuccinato de dietilo, isobutilsuccinato de dietilo, isopropilsuccinato de dietilo, neopentilsuccinato de dietilo, 2,2-dimetilsuccinato de dietilo, 2-etil-2-metilsuccinato de dietilo, 2-bencil-2-isopropilsuccinato de dietilo, 2-(ciclohexilmetil)-2-isobutilsuccinato de dietilo, 2-ciclopentil-2-n-propilsuccinato de dietilo, 2,2-diisobutilsuccinato de dietilo, 2-ciclohexil-2-etilsuccinato de dietilo, 2-isopropil-2-metilsuccinato de dietilo, 2,2-diisopropilsuccinato de dietilo, 2-isobutil-2-etilsuccinato de dietilo, 2-(1,1,1-trifluoro-2-propil)-2-metilsuccinato de dietilo, 2-isopentil-2-isobutilsuccinato de dietilo, 2-fenil-2-n-butilsuccinato de dietilo, 2,2-dimetilsuccinato de diisobutilo.

En la siguiente fórmula (2), C^a y C^b representan un átomo de carbono.



En la fórmula (2), n es un número entero de 5 a 10, preferentemente un número entero de 5 a 8, más preferentemente un número entero de 5 a 7 y lo más preferentemente 6.

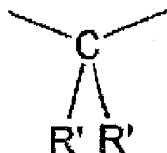
R² y R³ son cada uno independientemente COOR¹ o R', y al menos uno de R² y R³ es COOR¹. R² es preferentemente COOR¹ y R³ es preferentemente R'.

Todos los enlaces carbono-carbono en un marco cíclico son, preferentemente, enlaces sencillos y en el marco

cíclico cualquier enlace carbono-carbono que no sea un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b cuando R^3 es un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un enlace doble.

Una pluralidad de R^1 cada uno es independientemente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y más preferentemente un grupo hidrocarburo que tiene de 2 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados de R^1 son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, neopentilo y 2-etilhexilo, más preferentemente etilo, n-propilo e isopropilo.

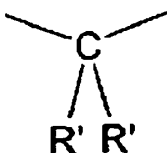
En la fórmula (2), A es:



10

o un heteroátomo excluyendo un átomo de oxígeno.

A es preferentemente:



15

y un anillo formado por C^a , C^b y A es preferentemente una estructura de carbono cíclico, y es particularmente preferentemente una estructura alicíclica saturada donde la estructura cíclica está constituido únicamente por carbonos.

20

Una pluralidad de R' es cada uno de forma independiente un átomo o grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio.

25

Entre ellos, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono se prefiere como R distinto de un átomo de hidrógeno, y es más preferido un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Los grupos hidrocarburo incluyen, por ejemplo, grupos hidrocarburos alifáticos, grupos hidrocarburos alicíclicos y grupos hidrocarburos aromáticos tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, n-pentilo, ciclopentilo, n-hexilo, ciclohexilo, vinilo, fenilo y octilo, e incluyen preferentemente grupos hidrocarburos alifáticos tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y n-pentilo, y es, particularmente preferentemente, etilo, n-propilo e isopropilo.

30

Cuando R' es tal grupo, se prefiere, desde el punto de vista de que no solo se puede inhibir la producción un componente soluble en disolvente que se origina de un peso molecular bajo descrito más adelante, sino también que es excelente también en una propiedad de partícula.

35

Adicionalmente, R' pueden estar unidos entre sí para formar un anillo, y un doble enlace y un heteroátomo excluyendo un átomo de oxígeno puede estar contenido en un marco del anillo formado mediante la combinación de R' entre sí. Cuando dos o más C^a al que está unido $COOR^1$ están contenidos en el marco del anillo, el número de átomos de carbono que forman el marco del anillo es de 5 a 10.

40

Los marcos de los anillos incluyen un marco de norbornano, un marco de tetracoclododecano y similares.

45

Una pluralidad de R' puede ser un grupo de éster carboxílico, un grupo alcoxi, un grupo siloxi, un grupo que contiene estructura de carbonilo, tal como un grupo aldehído y un grupo acetilo.

R' es preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo.

50

Los compuestos de ésteres dicarboxílicos representados por la fórmula (2) incluyen

ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 ciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisopropilo,

55

- 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 5 4-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 10 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 5-metilciclohexano-1,3-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,4-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 15 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-hexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-hexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 20 3,6-dihexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-hexil-6-pentilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 cilopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 ciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 25 cilopentano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 ciclopentano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 30 4-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 35 4-metilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 5-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 5-metilciclopentano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,4-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 40 3,4-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,5-dimetilciclopentano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3-hexilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 45 3,5-dihexilciclopentano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 cicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 cicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 50 cicloheptano-1,3-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 4-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 55 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 4-metilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 5-metilcicloheptano-1,3-dicarboxilato de dietilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 60 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,4-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo,
 3,7-dimetilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo,
 65 3-hexilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3,7-dihexilcicloheptano-1,2-dicarboxilato de dietilo,

5
 10
 15
 20

ciclooctano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclooctano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclodecano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 3-metilciclodecano-1,2-dicarboxilato de dietilo,
 ciclooxipentano-3,4-dicarboxilato de dietilo, y
 3,6-diciclohexilciclohexano-1,2-dicarboxilato de dietilo.

Los isómeros, tales como compuestos cis y trans, están presentes en los compuestos que tienen una estructura de diéster, y los compuestos que tienen cualquier estructura tienen efectos que cumplen los objetos de la presente invención en muchos casos.

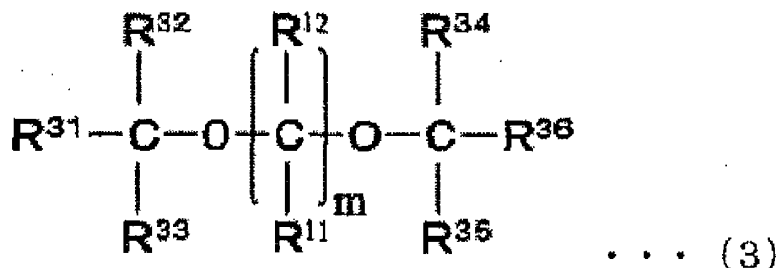
Entre los compuestos, los ésteres ciclohexanodicarboxílicos donde n es 6 en la Fórmula (2) son particularmente preferidos. La razón para ello reside no solo en los rendimientos del catalizado, sino también en que los compuestos se pueden producir a costes relativamente bajos, haciendo uso de una reacción de Diels Alder.

Adicionalmente, cuando se utilizan los ésteres ciclohexanodicarboxílicos, los catalizadores son excelentes en una respuesta de hidrógeno y mantienen una actividad alta, y se pueden obtener polímeros que son excelentes en una propiedad de partícula.

Además, también se pueden utilizar los ésteres de ácidos orgánicos siguientes como el donante de electrones (B).

Entre los ésteres de ácidos orgánicos, LOS ésteres de ácido benzoico tales como benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de octilo, benzoato de ciclohexilo, benzoato de fenilo, benzoato de bencilo, benzoato de etilo y etoxibenzoato de etilo se usan en términos de precios, seguridad y disponibilidad.

Los ejemplos específicos del donante de electrones (B) incluyen un compuesto diéster representado por la siguiente fórmula (3):



En la fórmula (3), m es un número entero de 1 a 10, más preferentemente de 3 a 10 y particularmente preferentemente de 3 a 5. R¹¹, R¹² y R³¹ a R³⁶ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un sustituyente que tiene al menos un elemento seleccionado de carbono, hidrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitrógeno, azufre, fósforo, boro y silicio.

R¹¹ y R¹² son, preferentemente, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente un grupo hidrocarburo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, y R³¹ a R³⁶ son preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

R¹¹ y R¹² son, para ser específicos, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, isopentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilheptilo, decilo, ciclopentilo y ciclohexilo, y son preferentemente etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo e isobutilo.

R³¹ a R³⁶ incluir, para ser específicos, un átomo de hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo e isobutilo, y son preferentemente un átomo de hidrógeno y metilo.

Uno cualquiera de R¹¹, R¹² y R³¹ a R³⁶, preferentemente R¹¹ y R¹², pueden estar unidos entre sí para formar un anillo distinto a un anillo de benceno, y los átomos distintos de carbono pueden estar contenidos en una cadena principal.

Los ejemplos específicos del compuesto que tiene dos o más enlaces éter incluyen

55
 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano,
 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano,

- 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano,
 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,
 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-bis(2-ciclohexiletil)-1,3-dimetoxipropano,
 5 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,
 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano,
 10 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano,
 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-di-s-butil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-di-t-butil-1,3-dimetoxipropano,
 15 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano,
 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano,
 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano,
 2,3-diciclohexil-1,4-dietoxibutano,
 2,3-diisopropil-1,4-dietoxibutano,
 20 2,4-diisopropil-1,5-dimetoxipentano,
 2,4-diisobutil-1,5-dimetoxipentano,
 2,4-diisoamil-1,5-dimetoxipentano,
 3-metoximetiltetrahidrofurano,
 3-metoximetildioxano,
 25 1,2-diisobutoxipropano,
 1,2-diisobutoxietano,
 1,3-diisoamiloxietano,
 1,3-diisoamiloxipropano,
 1,3-diisoneopentiloxietano,
 1,3-dineopentiloxipropano,
 30 2,2-tetrametilen-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-pentametilen-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-hexametilen-1,3-dimetoxipropano,
 1,2-bis(metoximetil)ciclohexano,
 2-ciclohexil-2-etoxilmetil-1,3-dietoxipropano,
 35 2-ciclohexil-2-metoximetil-1,3-dimetoxipropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 2-isopropil-2-isoamil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 2-ciclohexil-2-metoximetil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 2-isopropil-2-metoximetil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 40 2-isobutil-2-metoximetil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 2-ciclohexil-2-etoxilmetil-1,3-dietoxiciclohexano,
 2-ciclohexil-2-etoxilmetil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 2-isopropil-2-etoxilmetil-1,3-dietoxiciclohexano,
 2-isopropil-2-etoxilmetil-1,3-dimetoxiciclohexano,
 45 2-isobutil-2-etoxilmetil-1,3-dietoxiciclohexano, y
 2-isobutil-2-etoximetil-1,3-dimetoxiciclohexano.

Entre ellos, se prefieren los 1,3-diéteres, y particularmente preferidos son 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano,
 50 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano y
 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano.

Los compuestos enumerados como donante de electrones (B) se pueden usar solos o dos o más clases de los compuestos se pueden usar en combinación.

55 Entre ellos, se prefieren particularmente los ésteres dicarboxílicos que tienen la estructura cíclica representada por la fórmula (2) o mezclas de los ésteres de ácido benzoico con el compuesto diéter representado por la Fórmula (3).

Entre los donantes de electrones preferidos (B), los ésteres dicarboxílicos o los ésteres de ácidos orgánicos se pueden formar en una etapa para preparar el componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de
 60 etileno. También se pueden formar, por ejemplo, en una etapa para ponerlos en contacto con el compuesto de magnesio (A). Para ser más específicos, el donante de electrones (B) se puede incorporar en el componente catalizador de titanio sólido proporcionando una etapa donde el anhídrido carboxílico correspondiente al compuesto y el alcohol correspondiente al haluro carboxílico se ponen sustancialmente en contacto con el mismo, de modo que los ponen en contacto con el compuesto de magnesio (A).

65 De acuerdo con las investigaciones de los presentes inventores, se puede descubrir que si se utiliza el donante de

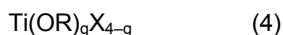
electrones (B), el componente soluble en disolvente tiende a ser menos subproducto, como se muestra en la Figura 1, cuando se comparan los polímeros que tienen una viscosidad intrínseca $[\eta]$ similar, es decir, un peso molecular similar. Asimismo, si se utiliza el donante de electrones (B), el componente catalizador de titanio sólido que tiene una buena propiedad de partícula tiende a obtenerse fácilmente.

5

Componente de titanio líquido (C):

El compuesto de titanio líquido (C) usado para la preparación del componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno de acuerdo con la presente invención pueden ser compuestos de titanio descritos en el documento JP 1983-83006 y el documento JP 1981-811. Un compuesto de titanio tetravalente representado por la siguiente fórmula (4) puede enumerarse como el ejemplo específico del compuesto de titanio líquido (C):

10



15 donde R es un grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 5 átomos de carbono; X es un átomo de halógeno; y g muestra $0 \leq g \leq 4$.

Los ejemplos específicos de los compuestos de titanio tetravalente representados por la Fórmula (4) incluyen tetrahaluros de titanio tales como TiCl_4 y TiBr_4 ; trihaluros de alcoxítanio, tales como $\text{Ti(OCH}_3)_3$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ y $\text{Ti(O-iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$; dihaluros de alcoxítanio, tales como $\text{Ti(OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ y $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$; monohaluros de alcoxítanio tales como $\text{Ti(OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ y $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$; y tetraalcoxítanios tales como $\text{Ti(OCH}_3)_4$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4$ y $\text{Ti(O-2-etilhexilo)}_4$.

20

Entre ellos, se prefieren los tetrahaluros de titanio, y el tetracloruro de titanio es particularmente preferido. Los compuestos de titanio se pueden usar solos o en combinación de dos o más clases de los mismos.

25

En la presente invención, es preferible que al menos uno del compuesto de magnesio líquido (A) y el compuesto de titanio líquido (C) contenga halógeno.

30 Cuando ninguno del compuesto de magnesio líquido (A) y el compuesto de titanio (C) contienen halógeno, se pueden poner en contacto con un compuesto que contiene halógeno conocido públicamente, tal como compuestos de silicio que contienen halógeno en una etapa opcional. Los ejemplos representativos de los compuestos que contienen halógeno incluyen tetracloruro de silicio.

35 Preparación de componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno:

El componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno de acuerdo con la presente invención se obtiene poniendo en contacto el compuesto de magnesio líquido (A) con el compuesto de titanio líquido (C) en presencia del donante de electrones (B). En este caso, el compuesto de magnesio líquido (A) puede estar en un estado donde se disuelve en un medio de hidrocarburo líquido conocido públicamente, por ejemplo, heptano, octano y decano.

40

Si el compuesto de magnesio líquido (A) y el compuesto de titanio líquido (C) se ponen en contacto con el donante de electrones (B) después de finalizado completamente el contacto del compuesto de magnesio líquido (A) con el compuesto de titanio líquido (C), se tienden a formar partículas amorfas y partículas finas. En este caso, la etapa de refinado llevada a cabo mediante filtración y decantación se deteriora y el polímero obtenido utilizando el componente catalizador de titanio sólido es inferior en cuanto a las propiedades de las partículas. Por lo tanto, en un caso determinado se producen problemas, tales como una reducción de la productividad y la propiedad de manipulación.

50

Siempre que se satisfagan estos requisitos, se puede usar sin ninguna limitación un método conocido públicamente que comprende poner en contacto el compuesto de magnesio líquido (A), el donante de electrones (B) y el compuesto de titanio líquido (C) entre sí para obtener un componente catalizador de titanio sólido. Por ejemplo, se pueden citar los siguientes métodos (P-1) a (P-5).

55

(P-1): un método que comprende poner en contacto una mezcla del compuesto de magnesio líquido (A) y el donante de electrones (B) con el compuesto de titanio líquido (C) para depositar un complejo de titanio sólido.

(P-2): un método que comprende hacer reaccionar una mezcla del compuesto de magnesio líquido (A) y el donante de electrones (B) con el compuesto de titanio líquido (C) y adicionalmente poner en contacto el compuesto de titanio líquido (C) en varios lotes para depositar un complejo de titanio sólido.

60

(P-3): un método que comprende poner en contacto el compuesto de magnesio líquido (A), el donante de electrones (B) y el compuesto de titanio líquido (C) al mismo tiempo para depositar un complejo de titanio sólido. En este caso, el donante de electrones (B) puede, si es necesario, ponerse en contacto en una etapa opcional.

65

(P-4): un método que comprende poner en contacto una mezcla del compuesto de magnesio líquido (A) y el donante de electrones (B) con el compuesto de titanio líquido (C) y adicionalmente ponerlo en contacto con el donante de electrones (B) para depositar un complejo de titanio sólido. En este caso, el compuesto de titanio

líquido (C) se puede poner en contacto en varios lotes.

(P-5): un método que comprende poner en contacto el compuesto de magnesio líquido (A) con una mezcla del donante de electrones (B) y el compuesto de titanio líquido (C) para depositar un complejo de titanio sólido. En este caso, se puede poner en contacto el donante de electrones (B), si es necesario, en una etapa opcional, y el compuesto de titanio líquido (C) se puede poner en contacto en varios lotes.

Como se ha descrito anteriormente, el donante de electrones (B) se puede poner en contacto de nuevo después de finalizar el contacto del compuesto de magnesio líquido (A) con el compuesto de titanio líquido (C).

De acuerdo con el método donde se usa el líquido obtenido mediante la mezcla con antelación del compuesto de magnesio líquido (A) con el donante de electrones (B) entre los métodos, el componente catalizador de titanio sólido resultante se proporciona con buenas propiedades de partícula (es menos probable que se produzcan partículas amorfas y partículas finas) y la etapa de refinado llevado a cabo mediante filtración y decantación procede favorablemente, de manera que se prefiere en términos de la productividad y de la propiedad de manipulación.

En la presente invención, el donante de electrones (B) se utiliza en una cantidad que cae en el intervalo de, preferentemente, 0,005 a 5 mol, más preferentemente de 0,01 a 2 mol y particularmente preferentemente de 0,03 a 1 mol basado en 1 mol del compuesto de magnesio líquido (A). Sin embargo, los intervalos preferidos son variados en un determinado caso de acuerdo con el compuesto de titanio líquido (C).

En la presente invención, el compuesto de titanio líquido (C) se utiliza en una cantidad que entra en el intervalo de, preferentemente, 0,1 a 100, más preferentemente de 1 a 70 mol y particularmente preferentemente de 5 a 70 mol basado en 1 mol del compuesto de magnesio líquido (A).

El halógeno/titanio (relación atómica) contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno de acuerdo con la presente invención es de 2 a 100, preferentemente de 4 a 90, y el magnesio/titanio (relación atómica) es de 1 a 100, preferentemente 1 a 50.

Una relación molar entre el donante de electrones (B), o el donante de electrones (a), y un átomo de titanio cada uno contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno de acuerdo con la presente invención es de 0 a 100, preferentemente de 0,01 a 10 y más preferentemente de 0,2 a 10. Una relación molar entre el donante de electrones (b) y un átomo de titanio cada uno contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno de acuerdo con la presente invención es de 0,2 a 100, preferentemente de 0,2 a 10.

Componente catalizador de titanio sólido (I)

El componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno de la invención se puede obtener mediante el método descrito anteriormente, donde dicho método

- (i) el donante de electrones (a) es un alcohol que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y
- (ii) el donante de electrones (b) es un alcohol alifático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono;

y donde una relación molar entre el donante de electrones (a) y un átomo de titanio cada uno contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) es de 0,01 a 100.

Catalizador de la polimerización de etileno

El catalizador de la polimerización de etileno de acuerdo con la presente invención comprende el componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno de la invención y el componente catalizador de compuesto de metal orgánico (II). El componente catalizador de compuesto de metal orgánico anterior (II) es, preferentemente, un compuesto de metal orgánico que contiene metal seleccionado de un primer grupo, un segundo grupo y un décimotercer grupo de la tabla periódica y que se pueden usar son, por ejemplo, compuestos de aluminio orgánico, complejos de alquilo de metales del primer grupo con aluminio y compuestos de metal orgánico del segundo grupo, tal como reactivos de Grignard y compuestos de magnesio orgánicos. Entre ellos, se prefieren los compuestos de aluminio orgánico.

Componente catalizador del compuesto de metal orgánico (II):

Los ejemplos preferidos del componente catalizador de compuesto de metal orgánico (II) incluyen componentes catalizadores de compuestos metálicos orgánicos descritos en los documentos conocidos públicamente, tal como el documento EP585869A1. Particularmente preferentemente son compuestos de aluminio orgánico, tales como trietilaluminio, tributilaluminio, triisobutilaluminio, trioctilaluminio e hidruro de dietilaluminio.

Donante de electrones (III):

El catalizador de la polimerización de etileno de la presente invención puede comprender, si es necesario, un donante de electrones (III) además del componente catalizador de compuesto de metal orgánico (II). El donante de electrones (III) es, preferentemente, un compuesto de silicio orgánico. Por ejemplo, un compuesto representado por la siguiente fórmula (5) puede citarse como el compuesto de silicio orgánico:



donde R y R' son grupos hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; y n representa $0 < n < 4$.

Para ser específicos, como el compuesto de silicio orgánico representado por la fórmula (5) se usan diisopropildimetoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butilmetildietoxisilano, t-amilmetildietoxisilano, dicitohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltrietoxisilano, t-butiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, ciclohexiltrietoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, 2-metilciclopentiltrietoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, dicitohexiltrimetoxisilano, dicitohexildietoxisilano, tricitohexiltrimetoxisilano, dicitohexildietoxisilano y ciclopentildimetiletoxosilano.

Entre ellos se usan, preferentemente, viniltrietoxisilano, difenildimetoxisilano, dicitohexildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano y dicitohexildietoxisilano. Los compuestos de silicio orgánico se pueden utilizar en una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

Los compuestos que se muestran como los ejemplos del donante de electrones (B), el donante de electrones (a) y el donante de electrones (b) cada uno utilizado para el componente de catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno pueden citarse como los demás donantes de electrones (III). Entre ellos, los poliéteres se pueden enumerar como los ejemplos preferidos de los mismos.

En la presente invención, el catalizador de la polimerización de etileno puede comprender, si es necesario, otros componentes útiles para la polimerización de olefinas, tales como agentes antiestáticos, agentes de floculación de partículas y estabilizantes de almacenamiento, además de los componentes respectivos.

El catalizador de la polimerización de etileno de la presente invención se puede utilizar para polimerizar α -olefinas tales como propileno.

Método de polimerización para etileno

El método de polimerización de etileno de la presente invención se caracteriza por polimerizar etileno solo u olefinas que contienen etileno con el catalizador de polimerización de etileno para obtener un polímero de etileno. Es decir, el etileno se homopolimeriza o copolimeriza con otras olefinas en presencia del catalizador de la polimerización de etileno.

En el método de polimerización de etileno de la presente invención, la olefina se prepolimeriza en presencia del catalizador de la polimerización de etileno de la presente invención para obtener un catalizador de prepolimerización, y el etileno se puede polimerizar en presencia del catalizador de prepolimerización. La prepolimerización se lleva a cabo mediante prepolimerización de la olefina en una cantidad de 0,1 a 1.000 g, preferentemente de 0,3 a 500 g, y particularmente preferentemente de 1 a 200 g por 1 g del catalizador de polimerización de etileno.

En la prepolimerización, se puede usar el catalizador que tiene una concentración más alta que la del catalizador usado en el sistema en la polimerización principal. Una concentración del componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno en la prepolimerización está en el intervalo de, por lo general, aproximadamente 0,001 a 200 mmol, preferentemente de aproximadamente 0,01 a 50 mmol y en particular preferentemente de 0,1 a 20 mmol por 1 litro del medio líquido en términos de un átomo de titanio.

La cantidad del componente catalizador de compuesto de metal orgánico (II) en la prepolimerización es tal que se produce de 0,1 a 1.000 g, preferentemente de 0,3 a 500 g del polímero por 1 g del componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno y es, preferentemente, una cantidad de, por lo general, aproximadamente de 0,1 a 300 mol, preferentemente de aproximadamente 0,5 a 100 mol y particularmente preferentemente de 1 a 50 moles por 1 mol de un átomo de titanio contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno.

En la prepolimerización, en caso necesario se puede usar el donante de electrones (III) y similares. En este caso, estos componentes se utilizan en una cantidad de 0,1 a 50 mol, preferentemente de 0,5 a 30 moles y, más preferentemente, de aproximadamente 1 a 10 moles por 1 mol de un átomo de titanio contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno.

La prepolimerización puede llevarse a cabo en condiciones suaves mediante la adición de una olefina y los componentes de catalizador a un medio de hidrocarburo inerte.

5 En el caso anterior, los ejemplos del medio de hidrocarburo inerte utilizado incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como cicloheptano y metilcicloheptano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno y clorobenceno, o mezclas de los mismos.

10 Entre los medios de hidrocarburo inertes, particularmente preferentemente se usan los hidrocarburos alifáticos. Cuando se utiliza el medio de hidrocarburo inerte, la prepolimerización se lleva a cabo, preferentemente, mediante un sistema por lotes.

10 Por otro lado, la prepolimerización se puede llevar a cabo mediante el uso de la propia olefina como disolvente, o la prepolimerización puede llevarse a cabo sustancialmente en ausencia del disolvente. En este caso, la prepolimerización se lleva a cabo preferentemente de una manera continua.

15 Las olefinas conocidas públicamente, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno se pueden utilizar como la olefina utilizada en la prepolimerización. Entre ellos, se prefieren etileno y propileno.

20 La temperatura en la prepolimerización está en el intervalo de generalmente aproximadamente -20 a + 100 °C, preferentemente de aproximadamente -20 a + 80 °C y, más preferentemente, de aproximadamente 0 a + 40 °C.

A continuación se explicará la polimerización principal.

25 En la polimerización principal se puede usar etileno solo o se pueden usar otras olefinas además de etileno. Ejemplos de ellos incluyen α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Preferentemente se usan propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Además de ellos, se pueden usar compuestos de vinilo aromáticos, tales como estireno y alilbenceno y compuestos de vinilo alicíclicos tales como vinilcicloheptano. Asimismo, los compuestos se pueden utilizar en combinación de dos o más tipos de los mismos. Además, se pueden usar ciclopenteno, ciclohepteno, compuestos que tienen enlaces multiinsaturados tales como dienos conjugados y dienos no conjugados en dienos tales como asnorborneno, tetracilododeceno, isopreno y butadieno como materiales de polimerización junto con etileno y las α -olefinas.

35 En la presente invención, la prepolimerización y la polimerización principal se pueden llevar a cabo mediante un método de polimerización en fase líquida tal como polimerización en solución y polimerización en suspensión, y un método de polimerización en fase gaseosa. En particular, la polimerización principal se realiza, preferentemente, mediante polimerización en suspensión.

40 Cuando se usa un modo de reacción de polimerización en suspensión en la polimerización principal, el hidrocarburo inerte utilizado en la prepolimerización se usa, preferentemente, como disolvente de reacción.

45 En la polimerización principal en el método de polimerización de etileno de la presente invención, el componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno se utiliza en una cantidad de, por lo general, aproximadamente 0,0001 a 0,5 mmol, preferentemente de aproximadamente 0,005 a 0,1 mmol en términos de un átomo de titanio por 1 litro del volumen de polimerización. Asimismo, el componente catalizador de compuesto de metal orgánico (II) se utiliza en una cantidad de por lo general aproximadamente 1 a 2000 moles, y preferentemente de aproximadamente 5 a 500 moles, en términos de un átomo de metal por 1 mol de un átomo de titanio contenido en el componente catalizador de prepolimerización en el sistema de polimerización. Cuando se utiliza el donante de electrones (III), se usa en una cantidad de 0,001 a 50 moles, preferentemente de 0,01 a 30 moles y particularmente preferentemente de 0,05 a 20 moles basado en 1 mol de un átomo de metal del componente catalizador de compuesto de metal orgánico (II).

55 El uso de hidrógeno en la polimerización principal permite controlar un peso molecular del polímero de etileno resultante y se obtiene el polímero de etileno que tiene un índice de fluidez grande (en lo sucesivo denominado "MFR"). Si se utiliza el catalizador de la polimerización de etileno de la presente invención, el polímero que tiene mayor MFR tiende a obtenerse fácilmente en una cantidad de hidrógeno menor que en los catalizadores de la polimerización de etileno convencionales.

60 Se desconoce la razón por la cual el polímero que tiene mayor MFR es susceptible de obtenerse en una cantidad de hidrógeno menor, pero se considera que la reacción de transferencia de cadena por el hidrógeno es acelerada por el donante de electrones (B). En particular, un catalizador que comprende el componente catalizador de titanio sólido donde está contenido el donante de electrones representado por la Fórmula (3) tiende a mostrar notablemente la dirección.

65 En la polimerización principal en la presente invención, normalmente la temperatura de polimerización se fija en

aproximadamente de 20 a 250 °C, preferentemente de aproximadamente 50 a 200 °C, y la presión se establece normalmente en una presión atmosférica de 10 MPa, preferentemente de aproximadamente 0,2 a 5 MPa. La temperatura en un caso de polimerización en suspensión es de aproximadamente 20 a 100 °C, preferentemente de aproximadamente 50 a 90 °C, y la presión es por lo general una presión atmosférica a 1,5 MPa, preferentemente de aproximadamente 0,2 a 1 MPa. En el método de polimerización de la presente invención, la polimerización puede llevarse a cabo por cualquier método de un sistema discontinuo, un sistema semicontinuo y un sistema continuo. Adicionalmente, la polimerización puede llevarse a cabo en condiciones de reacción modificadas en dos o más etapas.

El polímero de etileno obtenido por el método de polimerización de etileno de la presente invención es excelente en cuanto a las propiedades de las partículas y tiene una densidad aparente alta, y, por lo tanto, se puede producir con una productividad elevada. Adicionalmente, un polímero de peso molecular bajo que se disuelve en un hidrocarburo inerte utilizado para la polimerización en suspensión tiende a ser menos subproducto. Una cantidad de subproducción del componente soluble en disolvente se varía de acuerdo con el MFR del polímero de etileno producido (cuanto mayor es el MFR, mayor tiende a ser la cantidad de componente soluble en disolvente), el componente soluble en disolvente formado en la producción del polímero que tiene un MFR DE 300 a 400 g/10 minutos representa, preferentemente, un 8 % o menos

Se sabe que el componente que tiene un mayor MFR de este tipo como se ha descrito anteriormente está contenido, preferentemente, con el fin de permitir una capacidad de moldeo del polímero de etileno que sea compatible con una resistencia al mismo. El método de polimerización de etileno de la presente invención hace posible reducir una pérdida en la producción del polímero de etileno.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se explicará específicamente con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no deberá restringirse a estos ejemplos.

En los siguientes ejemplos, una composición, un tamaño de partícula y una densidad aparente del componente catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno se midieron de las siguientes maneras.

(1) Contenido de magnesio y titanio:

Medido mediante análisis ICP (ICPF 1000TR, fabricado por Shimadzu Corporation).

(2) Contenido de cloro:

Medido por un método de valoración con nitrato de plata.

(3) Contenido del residuo de alcohol:

El catalizador secado suficientemente se añadió a una solución de acetona a la que se añadió 10 % en peso de agua para obtener alcohol mediante hidrólisis y la cantidad del residuo de alcohol se determinó cuantitativamente mediante cromatografía de gases.

(4) Contenido de polvo fino (distribución del tamaño de partícula):

Un contenido de polvos finos que tienen un diámetro de partícula inferior a 75 µm se midió por medio de un agitador (Ro-Tap, fabricado por Iida Seisakusho Co., Ltd.) y un tamiz (Bunsei Furui, diámetro interno: 200 mm, abertura: 75 µm).

(5) Densidad aparente (DA):

Medida de acuerdo con la norma JIS K-6721.

(6) Índice de fluidez (MFR):

Medido en una condición de 190 °C según la norma ASTM D1238E.

(7) Relación de componentes solubles en disolvente (SP):

Se calcula de acuerdo con la ecuación siguiente.

$$SP (\%) = 100 \times (\alpha) / ((\alpha) + (\beta))$$

(α): cantidad de polímero similar a polvo

(β): cantidad de polímero de etileno disuelto en disolvente n-pentano

Una cantidad de (β) se mide como un peso de un sólido obtenido mediante la eliminación del disolvente por destilación del filtrado separado por filtración después de la polimerización.

5 (8) Viscosidad intrínseca [η]:

Las partículas de polímero de etileno se disolvieron en decalina para medir una viscosidad intrínseca [η] en decalina de 135 °C.

10 **Ejemplo 1**

Preparación de componente catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno:

15 4,76 g (50 mmol) de cloruro de magnesio anhidro, 28,1 ml de decano y 16,3 g (125 mmol) de alcohol 2-etilhexílico (EHA) se hicieron reaccionar mediante calentamiento a 130 °C durante 3 horas para preparar una solución homogénea, y después se añadieron 0,94 g (20 mmol) de alcohol etílico (EtOH) y se hizo reaccionar mediante calentamiento a 50 °C durante 1 hora. A la solución se añadieron 0,96 g (3,75 mmol) de cis-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo y mezclaron mediante agitación a 50 °C durante 1 hora más, y, después, la solución se enfrió gradualmente hasta la temperatura ambiente.

20 La totalidad de la cantidad de la solución homogénea obtenida de este modo se añadió gota a gota a 200 ml (1,8 moles) de tetracloruro de titanio de 0 °C en 1 hora con agitación. La temperatura se mantuvo a 0 °C durante la adición gota a gota. Después de terminar la adición, la solución mixta se mantuvo a una temperatura de 0 °C durante 1 hora, y luego se elevó la temperatura hasta 110 °C en 1 hora y 45 minutos. Después, la solución se mantuvo a la temperatura durante 30 minutos en agitación y a continuación se filtró a la misma temperatura para separar una parte sólida. Esta parte sólida se lavó suficientemente con decano de 110 °C y después con hexano a temperatura ambiente hasta que no se detectó el compuesto de titanio libre, para obtener un componente catalizador de titanio sólido (I-1) para la polimerización de etileno. El componente catalizador de titanio sólido obtenido de este modo se almacenó en forma de una suspensión de decano y una parte del mismo se secó para el análisis. La composición del mismo era tal que 7,0 % en peso de titanio, 14 % en peso de magnesio, 59 % en peso de cloro, 0,9 % en peso de un residuo de alcohol etílico y 6,9 % en peso de un residuo de alcohol 2-etilhexílico.

Polimerización:

35 Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de n-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-1) para la polimerización del etileno obtenido anteriormente en una cantidad correspondiente a 0,005 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,3 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión manométrica fue de 0,6 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

Después de terminar la polimerización, un polímero de etileno se separó del disolvente n-heptano por filtración, se lavó y se secó. Después de secar se obtuvieron 133,4 g de un polímero similar a polvo. Este polímero similar a polvo tenía un MFR de 1,0 g/10 minutos y una densidad aparente de 0,31 g/ml.

45 **Ejemplo 2**

Polimerización:

50 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el componente catalizador de titanio sólido (I-1) para la polimerización de etileno se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y a continuación se elevó la temperatura hasta a 80 °C; el hidrógeno se suministró a 0,55 MPa y a continuación se suministró etileno de forma continua durante 1,5 horas para que la presión manométrica fuera de 0,6 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

55 **Ejemplo 3**

Polimerización:

60 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el componente catalizador de titanio sólido (I-1) para la polimerización de etileno se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y a continuación se elevó la temperatura hasta a 80 °C; el hidrógeno se suministró a 0,58 MPa y a continuación se suministró etileno de forma continua durante 1,5 horas para que la presión total fuera de 0,6 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

65

Ejemplo 4

Preparación de componente catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno:

- 5 Un componente catalizador de titanio sólido (I-2) para la polimerización de etileno se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura alcanzada en el calentamiento se cambió de 110 °C a 100 °C. La composición del mismo fue de 7,3 % en peso de titanio, 14 % en peso de magnesio, 58 % en peso de cloro, 1,1 % en peso de un residuo de alcohol etílico y 9 % en peso de un residuo de alcohol 2-etilhexílico.

10 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-2) para la polimerización de etileno. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

15

Ejemplo 5

Preparación de componente catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno:

- 20 Un componente catalizador de titanio sólido (I-3) para la polimerización de etileno se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de mantenimiento a 110 °C se cambió de 30 minutos a 15 minutos. La composición del mismo era tal que 7,1 % en peso de titanio, 14 % en peso de magnesio, 57 % en peso de cloro, 1,0 % en peso de un residuo de alcohol etílico y 7,9 % en peso de un residuo de alcohol 2-etilhexílico.

25 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-3) para la polimerización de etileno. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

30

Ejemplo de referencia 6

Preparación de componente catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno:

- 35 Un componente catalizador de titanio sólido (I-4) para la polimerización de etileno se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una cantidad de alcohol etílico se cambió de 0,94 g a 1,18 g y el tiempo de mantenimiento a 110 °C se cambió de 30 minutos a 120 minutos. La composición del mismo era tal que 6,7 % en peso de titanio, 15 % en peso de magnesio, 58 % en peso de cloro, 0,6 % en peso de un residuo de alcohol etílico y 2,8 % en peso de un residuo de alcohol 2-etilhexílico.

40

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-4) para la polimerización de etileno. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

45

Ejemplo 7

Preparación de componente catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno:

50

Un componente catalizador de titanio sólido (I-5) para la polimerización de etileno se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una cantidad de alcohol 2-ethylhexílico se cambió de 16,3 g a 19,5 g; una cantidad de alcohol etílico se cambió de 0,94 g a 1,88 g; y el tiempo de mantenimiento a 110 °C se cambió de 30 minutos a 60 minutos. La composición del mismo era tal que 7,0 % en peso de titanio, 14 % en peso de magnesio, 57 % en peso de cloro, 1,1 % en peso de un residuo de alcohol etílico y 5,1 % en peso de un residuo de alcohol 2-etilhexílico.

55

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-5) para la polimerización de etileno. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

60

Ejemplo 8

Preparación de componente catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno:

65

Un componente catalizador de titanio sólido (I-6) para la polimerización de etileno se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 7, excepto que el *cis*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a *trans*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo. La composición del mismo era tal que 7,4 % en peso de titanio, 14 % en peso de magnesio, 57 % en peso de cloro, 1,8 % en peso de un residuo de alcohol etílico y 7,7 % en peso de un residuo de alcohol 2-etilhexílico.

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-6) para la polimerización de etileno. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

Preparación de componente catalizador de titanio sólido para la polimerización de etileno:

Un componente catalizador de titanio sólido (I-7) para la polimerización de etileno se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una cantidad de alcohol 2-ethylhexílico se cambió de 16,3 g a 19,5 g; una cantidad de alcohol etílico se cambió de 0,94 g a 2,35 g; y el tiempo de mantenimiento a 110 °C se cambió de 30 minutos a 60 minutos. La composición del mismo era tal que 7,0 % en peso de titanio, 15 % en peso de magnesio, 58 % en peso de cloro, 1,2 % en peso de un residuo de alcohol etílico y 4,5 % en peso de un residuo de alcohol 2-etilhexílico.

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-7) para la polimerización de etileno. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

4,76 g (50 mmol) de cloruro de magnesio anhidro, 28,1 ml de decano y 16,3 g (125 mmol) de alcohol 2-etilhexílico se hicieron reaccionar mediante calentamiento a 130 °C durante 3 horas para preparar una solución homogénea. Después, a la solución se añadieron 0,96 g (3,75 mmol) de *cis*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo y mezclaron mediante agitación a 50 °C durante 1 hora más, y, después, la solución se enfrió gradualmente hasta la temperatura ambiente.

La totalidad de la cantidad de la solución homogénea obtenida de este modo se añadió gota a gota a 200 ml (1,8 moles) de tetracloruro de titanio de 0 °C en 1 hora con agitación. La temperatura se mantuvo a 0 °C durante la adición gota a gota. Después de terminar la adición, la solución mixta se mantuvo a una temperatura de 0 °C durante 1 hora, y luego se elevó la temperatura hasta 110 °C en 1 hora y 45 minutos. Después, la solución se mantuvo a la temperatura durante 30 minutos en agitación y a continuación se filtró a la misma temperatura para separar una parte sólida.

Esta parte sólida se lavó suficientemente con decano de 110 °C y después con hexano a temperatura ambiente hasta que no se detectó el compuesto de titanio libre, para obtener un componente catalizador de titanio sólido (8). El componente catalizador de titanio sólido obtenido de este modo se almacenó en forma de una suspensión de decano y una parte del mismo se secó para el análisis. La composición del mismo fue tal que 6,4 % en peso de titanio, 16 % en peso de magnesio, 54 % en peso de cloro y 4,0 % en peso de un residuo de alcohol 2-etilhexílico.

Polimerización:

Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de *n*-heptano refinado en atmósfera de nitrógeno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (8) obtenido anteriormente en una cantidad correspondiente a 0,005 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,3 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión manométrica fue de 0,6 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

Después de terminar la polimerización, un polímero de etileno se separó del disolvente *n*-heptano, se lavó y se secó. Después de secar se obtuvieron 60,3 g de un polímero similar a polvo. Este polímero similar a polvo tenía un MFR de 1,7 g/10 minutos y una densidad aparente de 0,31 g/ml. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

5 7,14 g (75 mmol) de cloruro de magnesio anhidro, 37,5 ml de decano y 29,3 g (225 mmol) de alcohol 2-etilhexílico se hicieron reaccionar mediante calentamiento a 130 °C durante 2 horas para preparar una solución homogénea. Después, a la solución se añadieron 3,1 g (15 mmol) de tetraetoxisilano y mezclaron mediante agitación a 50 °C durante 2 horas, y, después, la solución se enfrió gradualmente hasta la temperatura ambiente.

10 La totalidad de la cantidad de la solución homogénea obtenida de este modo se añadió gota a gota a 200 ml (1,8 moles) de tetracloruro de titanio mantenido a 0 °C en 1 hora. Después de terminar la adición, la temperatura de la solución mixta se elevó hasta 110 °C en 1 hora y 45 minutos. Después, la solución se mantuvo a la temperatura durante 2 horas en agitación y a continuación una parte sólida se separó a la misma temperatura. Esta parte sólida se lavó suficientemente con decano de 110 °C y después con hexano a temperatura ambiente hasta que no se detectó el compuesto de titanio libre, para obtener un componente catalizador de titanio sólido (9). El componente catalizador de titanio sólido obtenido de este modo se almacenó en forma de una suspensión de decano y una parte del mismo se secó para el análisis. La composición del mismo fue tal que 8,4 % en peso de titanio, 14 % en peso de magnesio, 58 % en peso de cloro y 4,3 % en peso de un residuo de alcohol 2-etilhexílico.

20 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (9). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Polimerización:

30 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 2, excepto que el componente catalizador de titanio sólido (9) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio; a continuación se elevó la temperatura hasta a 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,55 Mpa; después se suministró etileno de forma continua durante 1,5 horas para que la presión manométrica fuera de 0,6 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

35 Ejemplo comparativo 4

Polimerización:

40 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 2, excepto que el componente catalizador de titanio sólido (9) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio; a continuación se elevó la temperatura hasta a 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,58 Mpa; después se suministró etileno de forma continua durante 1,5 horas para que la presión manométrica fuera de 0,6 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 10

Polimerización:

50 Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de n-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-1) para la polimerización del etileno en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,6 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión total fue de 0,8 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

55 Después de terminar la polimerización, la autoclave se despresurizó y se enfrió a 65 °C y, después, un polvo blanco formado se separó de la parte de la fase líquida y se secó. Después de secar se obtuvieron 151,1 g de un polímero similar a polvo. Este polímero de tipo polvo tenía un MFR de 37 g/10 minutos. Por otra parte, el disolvente se retiró de la parte en fase líquida mediante destilación para obtener 4,8 g de una materia sólida. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 11

Polimerización:

65 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,75

Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 12

5 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,76 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 2.

10 Ejemplo 13

Polimerización:

15 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,77 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

Polimerización:

20 Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de n-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (8) en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio. A
25 continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,75 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión total fue de 0,8 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

30 Después de terminar la polimerización, la autoclave se despresurizó y se enfrió a 65 °C y, después, un polvo blanco formado se separó y se secó. Después de secar se obtuvieron 76,7 g de un polímero similar a polvo. Este polímero de tipo polvo tenía un MFR de 140 g/10 minutos.

Por otra parte, el disolvente se retiró de la parte en fase líquida mediante destilación para obtener 4,6 g de una materia sólida. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 2.

35 Ejemplo comparativo 6

Polimerización:

40 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,78 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 7

Polimerización:

45 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,79 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 14

50 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

Un componente catalizador de titanio sólido (I-10) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el alcohol etílico se cambió a 1,2 g (20 mmol) de n-propanol.

55 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-10). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

60 Ejemplo 15

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

65 Un componente catalizador de titanio sólido (I-11) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el alcohol etílico se cambió a 1,2 g (20 mmol) de iso-propanol.

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-11). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

5

Ejemplo 16

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

10 Un componente catalizador de titanio sólido (I-12) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el alcohol etílico se cambió a 1,48 g (20 mmol) de n-butanol.

Polimerización:

15 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-12). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 17

20 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

Un componente catalizador de titanio sólido (I-13) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el alcohol etílico se cambió a 1,48 g (20 mmol) de iso-butanol.

25 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-13). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 18

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

35 Un componente catalizador de titanio sólido (I-14) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el alcohol etílico se cambió a 1,76 g (20 mmol) de n-pentanol.

Polimerización:

40 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-14). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 19

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

45

Un componente catalizador de titanio sólido (I-15) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el cis-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,75 g (5 mmol) de benzoato de etilo.

Polimerización:

50

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-15). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 20

55

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

60 Un componente catalizador de titanio sólido (I-16) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una cantidad de alcohol etílico se cambió de 0,94 g a 1,38 g (30 mmol) y que el cis-ciclohexano-1,2 dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,75 g (5 mmol) de benzoato de etilo.

Polimerización:

65 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-16). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 21

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

- 5 Un componente catalizador de titanio sólido (I-17) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el cis-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 1,26 g (6,25 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano.

Polimerización:

- 10 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-17). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 22

- 15 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

Un componente catalizador de titanio sólido (I-18) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una cantidad de alcohol etílico se cambió de 0,94 g a 1,38 g (30 mmol) y que el cis-ciclohexano-1,2 dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 1,26 g (6,25 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano.

Polimerización:

- 25 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-18). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 23

- 30 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

Un componente catalizador de titanio sólido (I-19) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el cis-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,96 g (3,75 mmol) de trans-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo.

35 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-19). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 24

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

- 45 Un componente catalizador de titanio sólido (I-20) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el cis-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,96 g (3,75 mmol) de trans-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propilo.

Polimerización:

- 50 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-20). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 8

- 55 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

Un componente catalizador de titanio sólido (21) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que el cis-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,75 g (5 mmol) de benzoato de etilo.

60 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (21). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

65

Ejemplo comparativo 9

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

- 5 Un componente catalizador de titanio sólido (22) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que el *cis*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 1,26 g (6,25 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano.

Polimerización:

- 10 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (22). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 10

- 15 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

20 Un componente catalizador de titanio sólido (I23) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que el *cis*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,96 g (3,75 mmol) de *trans*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de di-*n*-propilo.

Polimerización:

- 25 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (23). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 25

Polimerización:

- 30 Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de *n*-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-10) en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,75 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión total fue de 0,8 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

- 40 Después de terminar la polimerización, la autoclave se despresurizó y se enfrió a 65 °C y, después, un polvo blanco formado se separó de la parte de la fase líquida y se secó. Después de secar se obtuvieron 44,6 g de un polímero similar a polvo. Este polímero de tipo polvo tenía un MFR de 520 g/10 minutos. Por otra parte, el disolvente se retiró de la parte en fase líquida mediante destilación para obtener 4,9 g de una materia sólida. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 26

- 45 *Polimerización:*

50 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 25, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,77 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 27

Polimerización:

- 55 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 25, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-11) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,76 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 28

Polimerización:

- 65 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 27, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,77 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 29

Polimerización:

- 5 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 25, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-12) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,74 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 30

Polimerización:

- 15 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 29, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,77 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 31

Polimerización:

- 20 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 25, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-13) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,74 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

25

Ejemplo 32

Polimerización:

- 30 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 31, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,77 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 33

35 *Polimerización:*

- El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 25, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-15) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,76 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

40

Ejemplo 34

Polimerización:

45

- El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 33, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,79 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 35

50

Polimerización:

- El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 25, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-16) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,77 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

55

Ejemplo 36

60 Polimerización:

- El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 35, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,78 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

65

Ejemplo 37

Polimerización:

- 5 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 25, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-17) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,69 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

10 Ejemplo 38

Polimerización:

- 15 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 37, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,72 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 39

Polimerización:

- 20 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 25, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-18) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,72 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

25

Ejemplo 40

Polimerización:

- 30 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 39, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,76 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 11

35 Polimerización:

- 40 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (21) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,77 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 12

Polimerización:

- 45 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (22) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,74 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

50

Ejemplo comparativo 13

Polimerización:

- 55 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,78 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 14

60 Polimerización:

- El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,79 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 4.

65

Ejemplo 41

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

- 5 Un componente catalizador de titanio sólido (I-24) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el *cis*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,38 g (2,5 mmol) de benzoato de etilo y 0,51 g (2,5 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano.

Polimerización:

- 10 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-24). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 42

- 15 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

Un componente catalizador de titanio sólido (I-25) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el *cis*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,50 g (3,4 mmol) de benzoato de etilo y 0,33 g (1,7 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano.

Polimerización:

- 25 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-25). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 43

- 30 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

Un componente catalizador de titanio sólido (I-26) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el *cis*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,60 g (4,0 mmol) de benzoato de etilo y 0,20 g (1,0 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano.

35 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-26). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 44

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

- 45 Un componente catalizador de titanio sólido (I-27) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el *cis*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,64 g (4,3 mmol) de benzoato de etilo y 0,15 g (0,8 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano.

Polimerización:

- 50 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-27). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 45

- 55 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

Un componente catalizador de titanio sólido (I-28) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el *cis*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,68 g (4,5 mmol) de benzoato de etilo y 0,10 g (0,5 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano.

60 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-28). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5.

65

Ejemplo 46

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

- 5 Un componente catalizador de titanio sólido (I-29) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el *cis*-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,71 g (4,8 mmol) de benzoato de etilo y 0,05 g (0,3 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano.

Polimerización:

- 10 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-29). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 47

- 15 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

- 20 Un componente catalizador de titanio sólido (I-30) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una cantidad de alcohol etílico se cambió de 0,94 g a 1,38 g (30 mmol) y que el *cis*-ciclohexano-1,2 dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,71 g (4,8 mmol) de benzoato de etilo y de 0,05 g (0,3 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano.

Polimerización:

- 25 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-30). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 48

- 30 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

- 35 Un componente catalizador de titanio sólido (I-31) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una cantidad de alcohol etílico se cambió de 0,94 g a 1,38 g (30 mmol) y que el *cis*-ciclohexano-1,2 dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,68 g (4,5 mmol) de benzoato de etilo y de 0,10 g (0,5 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano; y la condición de 30 minutos en agitación después de elevar la temperatura hasta 110 °C se acortó a 15 minutos.

Polimerización:

- 40 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-31). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 49

- 45 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

- 50 Un componente catalizador de titanio sólido (I-32) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una cantidad de alcohol etílico se cambió de 0,94 g a 1,38 g (30 mmol) y que el *cis*-ciclohexano-1,2 dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,68 g (4,5 mmol) de benzoato de etilo y de 0,10 g (0,5 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano; y la condición de 30 minutos en agitación después de elevar la temperatura hasta 110 °C se cambió a mantener la agitación durante 30 minutos después de elevar la temperatura hasta 100 °C.

Polimerización:

- 55 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-32). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 50

- 60 Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

- 65 Un componente catalizador de titanio sólido (I-33) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una cantidad de alcohol etílico se cambió de 0,94 g a 1,38 g (30 mmol) y que el *cis*-ciclohexano-1,2 dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,68 g (4,5 mmol) de benzoato de etilo y de 0,10 g (0,5 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano; y la condición de 30 minutos en agitación después de elevar la temperatura hasta 110 °C se cambió a mantener la agitación durante 15 minutos después de elevar la temperatura hasta 100 °C.

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-33). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5.

5

Ejemplo 51

Preparación del componente catalizador de titanio sólido:

10 Un componente catalizador de titanio sólido (I-34) se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que una cantidad de alcohol etílico se cambió de 0,94 g a 1,38 g (30 mmol) y que el cis-ciclohexano-1,2 dicarboxilato de diisopropilo se cambió a 0,68 g (4,5 mmol) de benzoato de etilo y de 0,10 g (0,5 mmol) de 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano; y la condición de 30 minutos en agitación después de elevar la temperatura hasta 110 °C se cambió a mantener la agitación durante 15 minutos después de elevar la temperatura hasta 90 °C.

15

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el componente de catalizador de titanio sólido (I-34). Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 5.

20

Ejemplo 52

Polimerización:

25 Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de n-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-24) en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,76 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión total fue de 0,8 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

30

Después de terminar la polimerización, la autoclave se despresurizó y se enfrió a 65 °C y, después, un polvo blanco formado se separó de la parte de la fase líquida y se secó. Después de secar se obtuvieron 53,8 g de un polímero similar a polvo. Este polímero de tipo polvo tenía un MFR de 950 g/10 minutos. Por otra parte, el disolvente se retiró de la parte en fase líquida mediante destilación para obtener 5,7 g de una materia sólida. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

35

Ejemplo 53

40 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 52, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,74 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 54

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 52, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,72 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

50

Ejemplo 55

Polimerización:

55 Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de n-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-25) en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,76 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión total fue de 0,8 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

60

Después de terminar la polimerización, la autoclave se despresurizó y se enfrió a 65 °C y, después, un polvo blanco formado se separó de la parte de la fase líquida y se secó. Después de secar se obtuvieron 54,7 g de un polímero similar a polvo. Este polímero de tipo polvo tenía un MFR de 670 g/10 minutos. Por otra parte, el disolvente se retiró de la parte en fase líquida mediante destilación para obtener 5,7 g de una materia sólida. Los resultados de la misma

65

se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 56

5 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 55, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,74 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

10 **Ejemplo 57**

Polimerización:

15 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 55, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,72 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 58

20 Polimerización:

Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de n-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-26) en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,76 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión total fue de 0,8 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

30 Después de terminar la polimerización, la autoclave se despresurizó y se enfrió a 65 °C y, después, un polvo blanco formado se separó de la parte de la fase líquida y se secó. Después de secar se obtuvieron 40,1 g de un polímero similar a polvo. Este polímero de tipo polvo tenía un MFR de 640 g/10 minutos. Por otra parte, el disolvente se retiró de la parte en fase líquida mediante destilación para obtener 4,8 g de una materia sólida. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 59

35 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 58, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,74 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

40

Ejemplo 60

Polimerización:

45 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 58, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,72 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 61

50 Polimerización:

Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de n-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-27) en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,76 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión total fue de 0,8 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

60 Después de terminar la polimerización, la autoclave se despresurizó y se enfrió a 65 °C y, después, un polvo blanco formado se separó de la parte de la fase líquida y se secó. Después de secar se obtuvieron 51,2 g de un polímero similar a polvo. Este polímero de tipo polvo tenía un MFR de 950 g/10 minutos. Por otra parte, el disolvente se retiró de la parte en fase líquida mediante destilación para obtener 5,3 g de una materia sólida. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

65

Ejemplo 62

Polimerización:

- 5 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 61, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,74 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 63

- 10 Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 61, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,72 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

- 15 **Ejemplo 64**

Polimerización:

- 20 Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de n-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-28) en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,76 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión total fue de 0,8 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

- 25 Después de terminar la polimerización, la autoclave se despresurizó y se enfrió a 65 °C y, después, un polvo blanco formado se separó de la parte de la fase líquida y se secó. Después de secar se obtuvieron 38,7 g de un polímero similar a polvo. Este polímero de tipo polvo tenía un MFR de 860 g/10 minutos. Por otra parte, el disolvente se retiró de la parte en fase líquida mediante destilación para obtener 5,3 g de una materia sólida. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 65

Polimerización:

- 35 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 64, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,74 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 66

- 40 Polimerización:
- 45 Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de n-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-29) en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,76 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión total fue de 0,8 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

- 50 Después de terminar la polimerización, la autoclave se despresurizó y se enfrió a 65 °C y, después, un polvo blanco formado se separó de la parte de la fase líquida y se secó. Después de secar se obtuvieron 46,5 g de un polímero similar a polvo. Este polímero de tipo polvo tenía un MFR de 600 g/10 minutos. Por otra parte, el disolvente se retiró de la parte en fase líquida mediante destilación para obtener 5,6 g de una materia sólida. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

- 55 **Ejemplo 67**

Polimerización:

- 60 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 66, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,74 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 68

- 65 Polimerización:

Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de n-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-30) en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,76 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión total fue de 0,8 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

Después de terminar la polimerización, la autoclave se despresurizó y se enfrió a 65 °C y, después, un polvo blanco formado se separó de la parte de la fase líquida y se secó. Después de secar se obtuvieron 82,2 g de un polímero similar a polvo. Este polímero de tipo polvo tenía un MFR de 410 g/10 minutos. Por otra parte, el disolvente se retiró de la parte en fase líquida mediante destilación para obtener 6,3 g de una materia sólida. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 69

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 68, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,74 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 70

Polimerización:

Una autoclave que tiene un contenido interno de 1 litro se cargó con 500 ml de n-heptano refinado en atmósfera de etileno y se añadió a la misma 0,25 mmol de trietilaluminio y una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (I-31) en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio. A continuación, la temperatura se elevó hasta 80 °C y el hidrógeno se suministró a 0,78 MPa, seguido de suministro continuo de etileno para 1,5 horas de manera que la presión total fue de 0,8 MPa. La temperatura de polimerización se mantuvo a 80 °C.

Después de terminar la polimerización, la autoclave se despresurizó y se enfrió a 65 °C y, después, un polvo blanco formado se separó de la parte de la fase líquida y se secó. Después de secar se obtuvieron 61,3 g de un polímero similar a polvo. Este polímero de tipo polvo tenía un MFR de 640 g/10 minutos. Por otra parte, el disolvente se retiró de la parte en fase líquida mediante destilación para obtener 4,6 g de una materia sólida. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 71

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo 70, excepto que el hidrógeno se suministró a 0,79 Mpa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo comparativo 15

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (9) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,72 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo comparativo 16

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (9) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,75 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo comparativo 17

Polimerización:

El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (9) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,76 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 7.

5

Ejemplo comparativo 18

Polimerización:

10 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (9) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,77 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 7.

15 **Ejemplo comparativo 19**

Polimerización:

20 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (9) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,78 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo comparativo 20

25

Polimerización:

30 El etileno se polimerizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 5, excepto que una suspensión en decano del componente catalizador de titanio sólido (9) se añadió en una cantidad correspondiente a 0,015 mmol en términos de un átomo de titanio y que el hidrógeno se suministró a 0,79 MPa. Los resultados de la misma se muestran en la Tabla 7.

Tabla 1

	Agente solubilizante MgCl ₂				Donante de electrones (B)	Resultados de la polimerización					Clase de catalizador	
	EHA /MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (a)	ROH /MgCl ₂ m.r.)	ROH/EHA		Rendimiento	Actividad kg-PE/ catalizador		MFR	DA		Distribución del tamaño de partícula <75 µm
							mmol -Ti	g de catalizador				
	MPa	g	g/ 10 min	g/ml	% en peso							
Ejemplo 1	2,5	0,4	0,4	0,16	133,4	26,7	39,0	1,0	0,31	4,3	I-1	
Ejemplo 2	2,5	0,4	0,4	0,16	42,4	2,8	4,1	370	0,33	-		
Ejemplo 3	2,5	0,4	0,4	0,16	26,9	1,8	2,6	870	0,32	-		
Ejemplo 4	2,5	0,4	0,4	0,16	115,0	23,0	35,1	1,4	0,30	3,5		
Ejemplo 5	2,5	0,4	0,4	0,16	108,1	21,6	32,0	2,3	0,28	3,8		
Ejemplo de referencia 6	2,5	EtOH	0,5	0,20	88,8	17,8	24,8	1,4	0,25	12,3	I-4	
Ejemplo 7	3,0		0,8	0,27	106,9	21,4	31,2	1,4	0,27	3,1	I-5	
Ejemplo 8	3,0		0,8	0,27	119,0	23,8	36,8	1,6	0,26	1,8	I-6	
Ejemplo 9	3,0		1,0	0,33	105,2	21,0	30,7	1,7	0,25	8,4	I-7	
Ejemplo comparativo 1	2,5	-	-	-	60,3	12,1	16,1	1,7	0,31	16,2	8	
Ejemplo comparativo 2	3,0	-	-	-	121,5	24,3	42,6	3,0	0,31	3,2	9	
Ejemplo comparativo 3	3,0	-	-	-	75,3	5,6	8,8	130	0,31	-		
Ejemplo comparativo 4	3,0	-	-	-	34,5	2,3	3,6	470	0,31	-		

EHA: Alcohol 2-etilhexílico, EtOH: alcohol etílico

Tabla 2

	Agente solubilizante MgCl ₂				Donante de electrones (B)	Resultados de la polimerización				Relación del componente soluble en disolvente		Clase de catalizador	
	EHA /MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (a)	ROH(a) /MgCl ₂ (m.r.)	ROH/ EHA		Hidrógeno MPa	Rendimiento g	Actividad kg-PE/ catalizador		MFR g/ 10 min	[η] dl/g		%
								mmol -Ti	g de catalizador				
Ejemplo 10	2,5		0,4	0,16	Cis-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo	0,60	151,1	10,2	15,0	37	0,98	3,1	
Ejemplo 11	2,5	EtOH	0,4	0,16		0,75	71,4	5,0	7,3	265	0,66	6,2	
Ejemplo 12	2,5		0,4	0,16		0,76	68,1	4,8	7,0	340	0,63	7,4	
Ejemplo 13	2,5		0,4	0,16		0,77	53,8	3,8	5,5	400	0,61	7,9	
Ejemplo comparativo 5	2,5	-	-	-	0,75	76,7	5,3	9,1	140	0,75	5,7		
Ejemplo comparativo 6	2,5	-	-	-	0,78	49,5	3,5	5,9	270	0,66	8,0	8	
Ejemplo comparativo 7	2,5	-	-	-	0,79	42,0	3,0	5,1	320	0,63	8,9		

Tabla 3

	Contenido de los donantes de electrones (a) (b)			Donante de electrones (B)	Resultados de la polimerización						Clase de catalizador		
	EHA/MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (a)	ROH(a)/MgCl ₂ (m.r.)		ROH/EHA	Hidrógeno	Rendimiento	Actividad kg-PE/ catalizador		MFR		DA	Distribución del tamaño de partícula <75 µm % en peso
								mmol -Ti	g de catalizador				
					MPa	g		g/10 min	g/ml				
Ejemplo 14	2,5	n-Propanol	0,4	0,16	0,30	98,3	19,7	27,5	1,4	0,33	2,8	I-10	
Ejemplo 15	2,5	iso-Propanol	0,4	0,16	0,30	76,1	15,2	22,9	1,5	0,32	1,4	I-11	
Ejemplo 16	2,5	n-butanol	0,4	0,16	0,30	68,2	13,6	18,5	1,7	0,32	0,6	I-12	
Ejemplo 17	2,5	iso-Butanol	0,4	0,16	0,30	67,8	13,6	16,7	2,2	0,31	1,6	I-13	
Ejemplo 18	2,5	n-Pentanol	0,4	0,16	0,30	65,8	13,2	16,2	2,4	0,31	1,4	I-14	
Ejemplo 19	2,5 2,5.		0,4	0,16	0,30	109,6	21,9	24,3	3,5	0,34	0,8	I-15	
Ejemplo 20	2,5		0,6	0,24	0,30	132,8	26,6	28,3	3,3	0,31	1,0	I-16	
Ejemplo 21	2,5		0,4	0,16	0,30	124,5	24,9	26,5	3,1	0,31	4,8	I-17	
Ejemplo 22	2,5		0,6	0,24	0,30	134,0	26,8	31,3	4,1	0,26	13,2	I-18	
Ejemplo 23	2,5	EtOH	0,4	0,16	0,30	108,1	21,6	33,0	1,6	0,27	0,4	I-19	
Ejemplo 24	2,5		0,4	0,16	0,30	84,8	17,0	18,8	1,7	0,32	4,4	I-20	
Ejemplo comparativo 8	2,5	-	-	-	0,30	34,0	6,8	6,7	2,6	0,28	8,4	21	
Ejemplo comparativo 9	2,5	-	-	-	0,30	53,2	10,6	11,6	0,3	9,20	5,6	22	
Ejemplo comparativo 10	2,5	-	-	-	0,30	26,0	5,2	6,6	2,7	0,30	0,6	23	

Tabla 4

	Contenido de los donantes de electrones (a)				Donante de electrones (B)	Resultados de la polimerización					Clase de catalizador			
	EHA/MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (a)	ROH (a)/MgCl ₂ (m.r.)	ROH/EHA		Hidrógeno MPa	Rendimiento g	Actividad kg-PE/ catalizador		MFR g/ 10 min		[η] dl/g	Relación del componente soluble en disolvente %	
								mmol - Ti	g de catalizador					
Ejemplo 25	2,5	n-Propanol	0,4	0,16	Cis-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo	0,75	44,6	3,0	4,2	520	0,57	11,1	I-10	
Ejemplo 26	2,5		0,4	0,16		0,77	20,9	1,4	1,9	>800	0,51	13,8		
Ejemplo 27	2,5	Iso-propanol	0,4	0,16		0,76	32,3	2,2	3,2	530	0,57	11,5	I-11	
Ejemplo 28	2,5		0,4	0,16		0,77	16,0	1,1	1,6	>800	0,48	16,3		
Ejemplo 29	2,5	n-butanol	0,4	0,16		0,74	34,1	2,3	3,1	610	0,55	12,4	I-12	
Ejemplo 30	2,5		0,4	0,16		0,77	30,7	2,0	2,8	740	0,54	13,4		
Ejemplo 31	2,5	iso-Butanol	0,4	0,16		0,74	30,4	2,0	2,5	530	0,56	9,9	I-13	
Ejemplo 32	2,5		0,4	0,16		0,77	19,0	1,3	1,6	>800	0,50	14,8		
Ejemplo 33	2,5		0,4	0,16		0,76	45,0	3,0	3,3	670	0,55	14,2	I-15	
Ejemplo 34	2,5		0,4	0,16		0,79	17,7	1,2	1,3	>800	0,46	27,4		
Ejemplo 35	2,5		0,6	0,24		Benzoato de etilo	0,77	73,9	4,9	5,2	440	0,61	11,6	I-16
Ejemplo 36	2,5		0,6	0,24			0,78	46,8	3,1	3,3	650	0,56	14,5	
Ejemplo 37	2,5	EtOH	0,4	0,16	0,69		101,6	6,8	7,2	420	0,58	6,1	I-17	
Ejemplo 38	2,5		0,4	0,16	0,72		84,1	5,6	6,0	570	0,55	7,4		
Ejemplo 39	2,5		0,6	0,24	2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano	0,72	97,8	6,5	7,1	600	0,55	5,8	I-18	
Ejemplo 40	2,5		0,6	0,24		0,76	45,7	3,0	3,3	>800	0,46	9,5		
Ejemplo comparativo 11	2,5	-	-	-	Benzoato de etilo	0,77	3,6	0,2	0,2	>800	0,50	31,5	21	
Ejemplo comparativo 12	2,5	-	-	-	2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano	0,74	32,0	2,1	2,3	620	0,55	10,7	22	

	Contenido de los donantes de electrones				Donante de electrones (B)	Resultados de la polimerización						Clase de catalizador	
	(a)		(b)			Hidrógeno	Rendimiento	Actividad kg-PE/		MFR	[η]		Relación del componente soluble en disolvente
	EHA/Mg Cl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (a)	ROH (a)/MgCl ₂ (m.r.)	ROH/EH A				mmol -Ti	g de catalizador				
Ejemplo comparativo 13	2,5	-	-	-	Cis-ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisopropilo	0,78	40,3	2,7	3,9	480	0,58	12,6	8
Ejemplo comparativo 14	2,5	-	-	-		0,79	22,7	1,5	2,2	>800	0,49	19,2	

Tabla 5

Ejemplo	Contenido de los donantes de electrones (a) (b)				Donante de electrones (B1)	(B1) /MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (B2)	(B2)/MgCl ₂ (m. r.)	Resultados de la polimerización						Clase de catalizador		
	EHA/MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (a)	ROH(a) /MgCl ₂ (m.r.)	ROH/EHA					Hidrógeno MPa	Rendimiento		Actividad kg-PE/ catalizador		MFR g/ 10 min		DA g/ml	Distribución del tamaño de partícula <75 μm Eun % en peso
										g	mmol de TI	g	g				
Ejemplo 41	2,5		0,4	0,16		0,05		0,05	0,30	125,8	25,2	27,8	3,1	0,32	2,4	I-24	
Ejemplo 42	2,5		0,4	0,16		0,03		0,03	0,30	121,7	24,3	27,9	3,8	0,32	1,0	I-25	
Ejemplo 43	2,5		0,4	0,16		0,02		0,02	0,30	106,9	21,4	23,7	3,8	0,34	1,2	I-26	
Ejemplo 44	2,5		0,4	0,16		0,015		0,015	0,30	129,5	25,9	27,6	3,5	0,33	0,2	I-27	
Ejemplo 45	2,5		0,4	0,16		0,01		0,01	0,30	113,6	22,7	24,7	2,8	0,34	0,4	I-28	
Ejemplo 46	2,5	EtOH	0,4	0,16	Benzoato de etilo	0,005	2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano	0,005	0,30	116,5	23,3	26,3	2,5	0,32	0,8	I-29	
Ejemplo 47	2,5		0,6	0,24		0,005		0,005	0,30	148,0	29,6	33,4	2,5	0,30	0,2	I-30	
Ejemplo 48	2,5		0,6	0,24		0,01		0,01	0,30	149,9	30,0	36,3	3,1	0,30	2,6	I-31	
Ejemplo 49	2,5		0,6	0,24		0,01		0,01	0,30	135,2	27,0	36,1	2,6	0,30	1,2	I-32	
Ejemplo 50	2,5		0,6	0,24		0,01		0,01	0,30	125,3	25,1	36,1	2,3	0,30	0,4	I-33	
Ejemplo 51	2,5		0,6	0,24		0,01		0,01	0,30	118,8	23,8	38,7	2,1	0,29	1,2	I-34	

Tabla 6

	Contenido de los donantes de electrones (a) (b)				Donante de electrones (B1)	(B1)/MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (B2)	(B2)/MgCl ₂ (m.r.)	Polimerización resulta						Clase de catalizador		
	EHA /MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (a)	ROH (a)/MgCl ₂ (m.r.)	ROH/EHA					Hidrógeno MPa	Rendimiento g	Actividad kg-PE/ catalizador		MFR g/10 min	[η] dl/g		Relación del componente soluble en disolvente	
											mmol de Ti	g de catalizador				%	
Ejemplo 52	2,5		0,4	0,16		0,05		0,05	0,76	53,8	4,0	3,6	950	0,51	10,6	I-24	
Ejemplo 53	2,5		0,4	0,16		0,05		0,05	0,74	65,7	4,8	4,4	650	0,55	8,6		
Ejemplo 54	2,5		0,4	0,16		0,05	2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano	0,05	0,72	93,1	6,9	6,2	350	0,60	6,4		
Ejemplo 55	2,5		0,4	0,16		0,067		0,03	0,76	54,7	4,2	3,6	670	0,55	10,5		
Ejemplo 56	2,5		0,4	0,16		0,067	0,03	0,74	60,4	4,6	4,0	600	0,55	9,7	I-25		
Ejemplo 57	2,5		0,4	0,16		0,067	0,03	0,72	76,5	5,9	5,1	380	0,59	7,8			

	Contenido de los donantes de electrones				(B1)/MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (B1)	(B1)/MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (B2)	(B2)/MgCl ₂ (m.r.)	Polimerización resulta						Clase de catalizador	
	(a) (b)		ROH (a)/MgCl ₂ (m.r.)	ROH/EHA (m.r.)						Rendimiento g	Actividad kg-PE/ catalizador		MFR g/10 min	[η] dl/g	Relación del componente soluble en disolvente		
	EHA /MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (a)									mmol de Ti	g de catalizador			Hidrógeno MPa		%
Ejemplo 58	2,5		0,4	0,16	0,08			0,02	0,76	40,1	3,0	2,7	640	0,55	12,0	I-26	
Ejemplo 59	2,5		0,4	0,16	0,08			0,02	0,74	52,8	3,9	3,5	580	0,56	9,3		
Ejemplo 60	2,5		0,4	0,16	0,08			0,02	0,72	70,7	5,2	4,7	320	0,64	6,8		
Ejemplo 61	2,5	EtOH	0,4	0,16	0,085	Benzoato de etilo	Donante de electrones (B2)	0,015	0,76	51,2	3,6	3,4	950	0,51	10,3	I-27	
Ejemplo 62	2,5		0,4	0,16	0,085			0,015	0,74	53,8	53,8	53,8	3,8	3,6	680		0,55
Ejemplo 63	2,5		0,4	0,16	0,085			0,015	0,72	67,8	4,8	4,5	360	0,62	7,3	I-28	
Ejemplo 64	2,5		0,4	0,16	0,09			0,01	0,76	38,7	2,8	2,6	860	0,50	13,6		
Ejemplo 65	2,5		0,4	0,16	0,09			0,01	0,74	66,6	4,8	4,4	360	0,62	8,1	I-29	
Ejemplo 66	2,5		0,4	0,16	0,095			0,005	0,76	46,5	3,5	3,1	600	0,56	12,0		
Ejemplo 67	2,5		0,4	0,16	0,095			0,005	0,74	65,5	4,9	4,4	340	0,55	8,5	I-30	
Ejemplo 68	2,5		0,6	0,24	0,095			0,005	0,76	82,2	5,9	5,5	410	0,60	7,6		
Ejemplo 69	2,5		0,6	0,24	0,095			0,005	0,74	90,2	6,5	6,0	360	0,62	7,5		

	Contenido de los donantes de electrones				Donante de electrones (B1)	(B1)/MgCl ₂ (m.r.)	(B2)/MgCl ₂ (m.r.)	Polimerización resulta						Clase de catalizador	
	(a) (b)		ROH (a)/MgCl ₂ (m.r.)	ROH/EHA				Hidrógeno	Rendimiento	Actividad kg-PE/		MFR	[η]		Relación del componente soluble en disolvente
	EHA /MgCl ₂ (m.r.)	Donante de electrones (a)								mmol de Ti	g de catalizador				
Ejemplo 70	2,5		0,6	0,24		0,01		0,78	61,3	5,0	4,1	640	0,55	7,5	I-31
Ejemplo 71	2,5		0,6	0,24		0,01		0,79	50,1	4,0	3,3	840	0,52	8,1	

Tabla 7

	Resultados de la polimerización							Clase de catalizador
	Hidrógeno	Rendimiento	Actividad kg-PE/		MFR	[η]	Relación del componente soluble en disolvente	
	MPa	g	mmol de Ti	g de catalizador	g/10 mín	dl/g	%	
Ejemplo comparativo 15	0,72	71,1	8,1	4,7	230	0,67	8,3	9
Ejemplo comparativo 16	0,75	36,5	6,3	3,7	300	0,64	10,3	9
Ejemplo comparativo 17	0,76	46,6	5,3	3,1	390	0,60	12,3	9
Ejemplo comparativo 18	0,77	21,9	3,7	2,2	680	0,56	15,9	9
Ejemplo comparativo 19	0,78	22,4	3,8	2,2	700	0,55	15,6	9
Ejemplo comparativo 20	0,79	20,6	2,3	1,4	1500	0,46	24,1	9

Aplicabilidad industrial

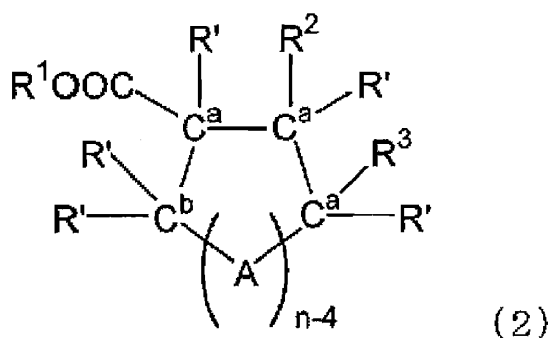
5

A partir de los resultados se puede descubrir que los catalizadores de la polimerización de etileno de la presente invención tienen las excelentes características de una alta actividad de polimerización, una respuesta de hidrógeno alta para controlar un peso molecular y un bajo contenido de componentes solubles en disolventes.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producir un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno, donde el método comprende poner en contacto un compuesto de magnesio líquido (A) que comprende un compuesto de magnesio, un donante de electrones (a) que tiene de 1 a 5 átomos de carbono y un donante de electrones (b) que tiene de 6 a 30 átomos de carbono con un compuesto de titanio líquido (C) en presencia de un donante de electrones (B), donde el componente (I) comprende titanio, magnesio y un halógeno, donde el donante de electrones (B) es:

- 10 (i) un éster de ácido orgánico que es un éster de ácido benzoico;
- (ii) un compuesto representado por la siguiente Fórmula (2);
- (iii) un compuesto diéter representado por la siguiente Fórmula (3); o
- (iv) una mezcla de éster de ácido benzoico y un compuesto diéter representad por la siguiente fórmula (3),

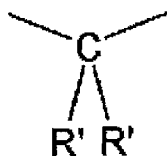


15 donde en la fórmula (2), C^a y C^b representan un átomo de carbono; n representa un número entero de 5 a 10; R² y R³ son cada uno independientemente COOR¹ o R', y al menos uno de R² y R³ es COOR¹; en un marco cíclico, cualquier enlace carbono-carbono que no sea un enlace C^a-C^a y un enlace C^a-C^b cuando R³ es un átomo de hidrógeno puede estar sustituido con un doble enlace;

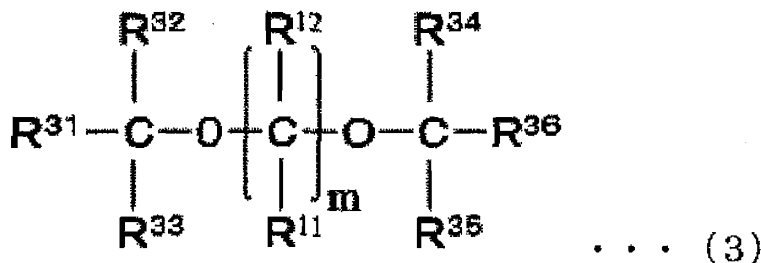
20 una pluralidad de R¹ es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

una pluralidad de R' es cada uno de forma independiente un átomo o grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno y un grupo que contiene silicio;

25 A es una estructura representada por la siguiente fórmula o un átomo hetero excluyendo un átomo de oxígeno:



30 donde una pluralidad de R' es el mismo que R' descrito anteriormente,



35 donde en la fórmula (3), m representa un número entero de 1 a 10; R¹¹, R¹² y R³¹ a R³⁶ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un sustituyente que tiene al menos un elemento seleccionado de carbono, hidrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, yodo, nitrógeno, azufre, fósforo, boro y silicio;

uno cualquiera de R¹¹, R¹² y R³¹ a R³⁶ pueden estar unidos para formar un anillo distinto a un anillo de benceno, y una cadena principal puede contener un átomo distinto de carbono;

40 donde una relación molar entre el donante de electrones (b) y un átomo de titanio cada uno contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) es de 0,2 a 100.

2. El método de producción de un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno como

se describe en la reivindicación 1, donde una relación molar entre el donante de electrones (a) y un átomo de titanio contenido cada uno en el componente catalizador de titanio sólido (I) es de 0,01 a 100.

5 3. El método de producción de un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno como se describe en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la relación molar ((a)/(b)) de la cantidad utilizada del donante de electrones (a) y la cantidad utilizada del donante de electrones (b) es menor que 1, y el donante de electrones (a), el donante de electrones (b) y el donante de electrones (B) son compuestos que contienen heteroátomos, excluyendo compuestos de éter cíclicos.

10 4. El método de producción de un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno como se describe en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde el donante de electrones (a) es un alcohol que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y el donante de electrones (b) es un alcohol que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

15 5. Un método de producción de un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde poner el compuesto de magnesio líquido (A) en contacto con el compuesto de titanio líquido (C) en presencia de la donante de electrones (B) se lleva a cabo:

poniendo en contacto una mezcla del compuesto de magnesio líquido (A) y el donante de electrones (B) con el compuesto de titanio líquido (C);

20 poniendo en contacto el compuesto de magnesio líquido (A), el donante de electrones (B) y el compuesto de titanio líquido (C) al mismo tiempo; o

poniendo en contacto el compuesto de magnesio líquido (A) con una mezcla del donante de electrones (B) con el compuesto de titanio líquido (C).

25 6. Un método para producir un catalizador de la polimerización de etileno, que comprende la producción de un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y la producción de un catalizador de la polimerización de etileno que comprende dicho componente de titanio (I) y un componente catalizador de compuesto de metal orgánico (II).

30 7. Un método de polimerización de etileno que comprende la producción de un catalizador de polimerización de etileno como se describe en la reivindicación 6 y la homopolimerización de etileno o copolimerización de etileno con otras olefinas en presencia del catalizador de polimerización de etileno.

35 8. Un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno obtenible mediante el método de la reivindicación 1, donde en dicho método:

(i) el donante de electrones (a) es un alcohol que tiene de 1 a 5 átomos de carbono; y

(ii) el donante de electrones (b) es un alcohol alifático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono;

40 y donde una relación molar entre el donante de electrones (a) y un átomo de titanio cada uno contenido en el componente catalizador de titanio sólido (I) es de 0,01 a 100.

45 9. Un componente catalizador de titanio sólido (I) como se define en la reivindicación 8, donde una relación molar entre el donante de electrones (B) y un átomo de titanio contenido cada uno en el componente catalizador de titanio sólido (I) es de 0,01 a 100.

50 10. Un componente catalizador de titanio sólido (I) como se define en la reivindicación 8 o la reivindicación 9, donde la relación molar ((a)/(b)) de la cantidad utilizada del donante de electrones (a) y la cantidad utilizada del donante de electrones (b) es menor que 1, y el donante de electrones (a), el donante de electrones (b) y el donante de electrones (B) son compuestos que contienen heteroátomos, excluyendo compuestos de éter cíclicos.

55 11. Un componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, donde poner el compuesto de magnesio líquido (A) en contacto con el compuesto de titanio líquido (C) en presencia de la donante de electrones (B) se lleva a cabo:

poniendo en contacto una mezcla del compuesto de magnesio líquido (A) y el donante de electrones (B) con el compuesto de titanio líquido (C);

poniendo en contacto el compuesto de magnesio líquido (A), el donante de electrones (B) y el compuesto de titanio líquido (C) al mismo tiempo; o

60 poniendo en contacto el compuesto de magnesio líquido (A) con una mezcla del donante de electrones (B) con el compuesto de titanio líquido (C).

65 12. Un catalizador de la polimerización de etileno que comprende el componente catalizador de titanio sólido (I) para la polimerización de etileno como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 y un componente catalizador de compuesto de metal orgánico (II).

13. Un método de polimerización de etileno de acuerdo con la reivindicación 7, donde el catalizador de la polimerización de etileno es como se define en la reivindicación 12.

[Fig. 1]

