

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 358**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/64** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

**B01J 31/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2006 E 06805124 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 1947123**

54 Título: **Componente catalítico para la polimerización de etileno, preparación del mismo y catalizador que lo contiene**

30 Prioridad:

**31.10.2005 CN 200510117427**

**31.10.2005 CN 200510117428**

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

**28.06.2016**

73 Titular/es:

**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)  
6A, HUIXIN EAST STREET, CHAOYANG DISTRICT  
BEIJING 100029, CN y  
BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL  
INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL  
CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHEN, WEI;  
GUO, ZIFANG;  
ZHOU, JUNLING;  
WANG, HONGTAO;  
YANG, HONGXU;  
LI, RUIXIA y  
WANG, RUIPING**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 575 358 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 catalítico para la polimerización de etileno, preparación del mismo y catalizador que lo contiene

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para preparar un componente catalítico para la polimerización de etileno.

Antecedentes

Se sabe que los sistemas catalíticos que contienen titanio y magnesio son catalizadores predominantes en la producción comercial de polietileno. La investigación sobre tales catalizadores se centra principalmente en la actividad catalítica, la morfología de las partículas y la distribución de tamaños de partículas del catalizador, la respuesta al hidrógeno del catalizador, la propiedad de copolimerización del catalizador, etc. En el procedimiento en suspensión de polimerización de etileno, es necesario que el catalizador usado tenga una elevada actividad catalítica, y el control del tamaño de partículas y de la distribución de tamaños de partículas del polímero de etileno producido es también muy importante. En la polimerización de etileno, en particular la polimerización en suspensión de etileno, se producen fácilmente partículas finas de polímero, y tales finos provocarán probablemente la generación de cargas estáticas y fenómeno de "polvo", y algunas veces dan como resultado la formación de aglomerados, que pueden bloquear las tuberías de la planta de producción. El enfoque más eficaz para controlar el tamaño de partículas y la distribución de tamaños de partículas de un polímero es controlar el tamaño de partículas y la distribución de tamaños de partículas del catalizador.

En la técnica anterior, a fin de obtener un catalizador que tiene un diámetro uniforme de partículas y una mejor morfología de partículas, generalmente se utilizan los siguientes dos métodos para preparar los catalizadores.

En el primer método, se disuelve un compuesto de magnesio, por ejemplo dicloruro de magnesio, en un disolvente para formar una disolución homogénea, después la disolución se combina con un compuesto de titanio y opcionalmente un compuesto dador de electrones, para precipitar sólidos que comprenden magnesio, titanio, y opcionalmente el compuesto dador de electrones. Los sólidos se tratan adicionalmente con un compuesto de titanio líquido para dar el catalizador en partículas. Véanse, por ejemplo, los documentos CN1099041A y CN1229092A. Este método convencional tiene el inconveniente de que el tamaño de partículas y la distribución de tamaños de partículas de las partículas de catalizador están controlados totalmente a través del proceso de precipitación, que es un proceso de recristalización del soporte que contiene magnesio y cuyo control estable es difícil.

Por ejemplo, la solicitud de patente CN1229092 describe un componente catalítico que contiene dicloruro de magnesio como soporte y tetracloruro de titanio como componente activo, componente catalítico el cual se prepara disolviendo  $MgCl_2$  en un sistema de disolvente para formar una disolución homogénea, haciendo reaccionar entonces la disolución con  $TiCl_4$  a baja temperatura en presencia del precipitador, anhídrido ftálico, y elevando lentamente la temperatura para precipitar el componente catalítico sólido. Cuando el componente catalítico así preparado se usa en la polimerización de etileno, los polímeros obtenidos tienen buena morfología de partículas; sin embargo, la respuesta al hidrógeno y la actividad catalítica del catalizador todavía no son satisfactorias. Adicionalmente, en la preparación del componente catalítico, es necesario usar una sustancia orgánica tal como anhídrido ftálico como precipitador para facilitar la precipitación de sólidos, y se requiere una gran cantidad de tetracloruro de titanio. Por lo tanto, por un lado, la presencia de un anhídrido puede afectar adversamente al catalizador, y por otro lado, el uso de una gran cantidad de tetracloruro de titanio incrementará el coste de producción del catalizador y agravará el problema de la contaminación medioambiental. Además, tal sistema de reacción es probablemente viscoso, de manera que la preparación del catalizador es difícil.

En el segundo método, un componente activo de un catalizador se soporta directamente sobre un soporte inerte, por ejemplo sílice y similar. Puesto que las sílices tienen diámetros de partículas fácilmente controlados y buena morfología de partículas, se pueden obtener catalizadores en partículas que tienen partículas uniformes. Sin embargo, debido a que la cantidad cargada de un componente activo en un soporte es limitada, un catalizador así preparado tiene un menor contenido de Ti y de ese modo una menor actividad de polimerización. Por ejemplo, la solicitud de patente CN1268520 describe un componente catalítico que contiene dicloruro de magnesio y sílice como soporte y tetracloruro de titanio como componente activo, componente catalítico el cual se prepara haciendo reaccionar  $MgCl_2$  con  $TiCl_4$  en THF, combinando la mezcla de reacción con  $SiO_2$  que se ha tratado con un alquil aluminio, y eliminando THF para formar el componente catalítico. Puesto que el componente catalítico tiene un menor contenido de Ti, muestra menor actividad catalítica cuando se usa en la polimerización de etileno. Por lo tanto, aunque este sistema catalítico es aplicable a un procedimiento de polimerización de etileno en lecho fluidizado en fase gaseosa, no es adecuado para un procedimiento de polimerización de etileno en suspensión debido a su menor actividad catalítica.

La técnica anterior más cercana es el documento CN1266066 según el DATABASE CA CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; JIN; MAOZHU ET AL JIN, MAOZHU ET AL: "Preparation of compound catalysts for preparing polypropylene with broad molecular weight distributions preparation of compound catalysts for preparing polypropylene with broad molecular weight distributions" (nº de acceso 2001:276062 de la base de datos

de STN) describe la preparación de catalizadores para preparar polipropileno. A este respecto, se usa  $MgCl_2$ , epíclorohidrina, fosfato de tributilo,  $TiCl_4$  y silano (entre otros). No se especifica si el silano se añade interna o externamente.

5 Es bien conocido que, en el procedimiento de polimerización de etileno en suspensión, además de la actividad catalítica elevada y la distribución deseada de tamaños de partículas, es necesario que los catalizadores usados tengan buena respuesta al hidrógeno a fin de producir homopolímero y copolímero de etileno que tengan buenas propiedades; en otras palabras, los índices de fluidez de los polímeros finales se deberían de regular fácilmente cambiando la presión parcial de hidrógeno durante la polimerización para obtener diferentes grados comerciales de resina de polietileno. Sin embargo, los sistemas catalíticos mencionados todavía no satisfacen la respuesta al hidrógeno.

10 De este modo, se desea mucho proporcionar un catalizador útil en la polimerización de etileno, especialmente la polimerización en suspensión, que debería de tener actividad catalítica elevada, diámetro uniforme de partículas, distribución estrecha de tamaños de partículas, y buena respuesta al hidrógeno.

#### Sumario

15 Un objeto de la invención es proporcionar un método para preparar un componente catalítico para la polimerización de etileno, en el que los catalizadores según la invención exhiben mayores actividades. Este problema se resuelve mediante el método según la reivindicación 1.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

20 Como se usa aquí, el término "polimerización" pretende englobar homopolimerización y copolimerización. Como se usa aquí, el término "polímero" pretende englobar homopolímero, copolímero y terpolímero.

Como se usa aquí, la expresión "componente catalítico" pretende significar el componente catalítico principal o procatalizador, que, junto con un cocatalizador convencional, por ejemplo un alquilaluminio, constituye el catalizador para la polimerización de etileno.

25 En un aspecto, se proporciona un componente catalítico para la polimerización de etileno que comprende un producto de reacción de un complejo de magnesio, al menos un compuesto de titanio, al menos un compuesto alcohólico, al menos un compuesto de silicio, y opcionalmente un compuesto de aluminio orgánico. El componente catalítico según la invención tiene ventajas tales como actividad catalítica elevada, buena respuesta al hidrógeno, y distribución estrecha de tamaños de partículas del polímero, y es muy adecuado para la polimerización de etileno, particularmente el procedimiento de polimerización de etileno en suspensión, y procedimiento de polimerización combinado que requiere una actividad elevada del catalizador.

30 El complejo de magnesio es un producto obtenido disolviendo un haluro de magnesio en un sistema de disolvente que comprende un compuesto epoxídico orgánico y un compuesto de organofósforo. En general, tal producto es una disolución homogénea y transparente.

35 El haluro de magnesio se selecciona del grupo que consiste en dihaluros de magnesio, complejos de dihaluros de magnesio con agua o alcohol, y derivados de dihaluros de magnesio en los que un átomo de halógeno se sustituye por grupos hidrocarbilo o grupos hidrocarbilo halogenados. Los ejemplos incluyen dicloruro de magnesio, dibromuro de magnesio, cloruro de fenoximagnesio, cloruro de isopropoximagnesio, cloruro de butoximagnesio, prefiriéndose el dicloruro de magnesio. Estos haluros de magnesio se pueden usar solos o en combinación.

40 El compuesto epoxídico orgánico en el sistema de disolvente se selecciona del grupo que consiste en compuesto epoxídicos y compuestos diepoxídicos alifáticos, compuestos epoxídicos y compuestos diepoxídicos alifáticos halogenados, éteres glicídlicos, que tienen de 2 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, vinil epoxi etano, dióxido de butadieno, epoxi cloropropano, glicidil metil éter, y éter diglicídlico. Estos compuestos organoepoxídicos se pueden usar solos o en combinación.

45 El compuesto de organofósforo en el sistema de disolvente es un éster hidrocarbílico o un éster hidrocarbílico halogenado de ácido ortofosfórico o ácido fosforoso. Los ejemplos incluyen ortofosfato de trimetilo, ortofosfato de trietilo, ortofosfato de tributilo, ortofosfato de trifenilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tributilo y fosfito de tribencilo. Estos compuestos de organofósforo se pueden usar solos o en combinación.

50 En la formación del complejo de magnesio, la cantidad del compuesto epoxídico orgánico usada está en un intervalo de 0,2 a 10 moles, preferiblemente de 0,3 a 4 moles; y la cantidad del compuesto de organofósforo usada está en un intervalo de 0,1 a 10 moles, preferiblemente de 0,2 a 4 moles, con respecto a un mol del haluro de magnesio.

A fin de disolver de forma más suficiente el haluro de magnesio, opcionalmente el sistema de disolvente contiene un diluyente inerte. El diluyente inerte comprende generalmente hidrocarburos aromáticos o alcanos, en tanto que puedan facilitar la disolución del haluro de magnesio. Los ejemplos de los hidrocarburos aromáticos incluyen benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, clorotolueno, y derivados de los mismos.

Los ejemplos de los alcanos incluyen alcanos lineales, alcanos ramificados y cicloalcanos, que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, por ejemplo butano, pentano, hexano, ciclohexano, y heptano. Estos diluyentes inertes se pueden usar solos o en combinación. La cantidad del diluyente inerte, si se usa, no está especialmente limitada; sin embargo, desde el punto de vista de facilidad de operación y eficiencia económica, se usa preferiblemente en una cantidad de 0,2 a 10 litros con respecto a un mol del haluro de magnesio.

Los compuestos alcohólicos incluyen alcoholes alquílicos o cicloalquílicos lineales o ramificados con 1 a 10 átomos de carbono, o alcoholes arílicos o aralquílicos con 6 a 20 átomos de carbono, estando los compuestos alcohólicos opcionalmente sustituidos con átomo o átomos de halógeno. Los ejemplos de los compuestos alcohólicos incluyen: alcoholes alifáticos, por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, glicerol, hexanol, 2-metilpentanol, 2-etilbutanol, n-heptanol, 2-etilhexanol, n-octanol, decanol, y similares; alcoholes cicloalquílicos, por ejemplo, ciclohexanol, metil ciclohexanol; alcoholes aromáticos, por ejemplo, alcohol bencílico, alcohol metil bencílico, alcohol  $\alpha$ -metil bencílico, alcohol  $\alpha, \alpha$ -dimetil bencílico, alcohol isopropil bencílico, alcohol feniletílico, fenol, y similares; alcoholes que contienen halógeno, por ejemplo, triclorometanol, 2,2,2-tricloroetanol, triclorohexanol, y similares. Entre estos, se prefiere etanol, butanol, 2-etilhexanol, y glicerol. Estos compuestos alcohólicos se pueden usar solos o en combinación.

Según una realización preferida, se usa una combinación de los compuestos alcohólicos, por ejemplo una combinación de etanol y 2-etilhexanol. Los alcoholes que constituyen la combinación de los compuestos alcohólicos se pueden añadir simultánea o separadamente. La relación de los alcoholes en la combinación no está especialmente limitada. Sin embargo, en el caso en el que se use una combinación de etanol y 2-etilhexanol, la relación molar de etanol a 2-etilhexanol está preferiblemente en un intervalo de 1:4 a 4:1.

Los compuestos de aluminio orgánicos tienen una fórmula general  $\text{AlR}^4_n\text{X}^{1}_{3-n}$ , en la que  $\text{R}^4$  es independientemente hidrógeno o un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, especialmente un alquilo, un aralquilo o un arilo;  $\text{X}^1$  es un halógeno, especialmente cloro o bromo; y n es un valor que satisface  $1 < n \leq 3$ . Los ejemplos incluyen trimetil aluminio, trietil aluminio, triisobutil aluminio, triocetil aluminio, hidruro de dietil aluminio, hidruro de diisobutil aluminio, y haluros de alquil aluminio tales como cloruro de dietil aluminio, cloruro de di-isobutil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio, y dicloruro de etil aluminio. Entre estos, se prefieren haluros de alquil aluminio, y es muy preferido el cloruro de dietil aluminio. Estos compuestos de aluminio orgánicos se pueden usar solos o en combinación. En el componente catalítico según la invención, el compuesto de aluminio orgánico es un componente opcional. La adición de una cantidad del compuesto de aluminio orgánico contribuye a la mejora de la actividad y a la respuesta al hidrógeno del componente catalítico; sin embargo, excesivo compuesto de aluminio orgánico puede inhibir la actividad del componente catalítico, y puede hacer viscoso al sistema de reacción, yendo de ese modo en contra de la precipitación del componente catalítico. Por lo tanto, la cantidad del compuesto de aluminio orgánico usada está preferiblemente en un intervalo de 0 a 5 moles, con respecto a un mol del haluro de magnesio.

Los compuestos de titanio tienen una fórmula general  $\text{Ti}(\text{OR})_a\text{X}_b$ , en la que R es un hidrocarbilo alifático o aromático de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{14}$ , X es un halógeno, a es 0, 1 o 2, b es un número entero de 1 a 4, y  $a + b = 3$  o 4. Se prefieren tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetrayoduro de titanio, tetrabutoxi titanio, tetraetoxi titanio, cloruro de trietoxi titanio, tricloruro de titanio, dicloruro de dietoxi titanio, tricloruro de etoxi titanio. Estos compuestos de titanio se pueden usar solos o en combinación.

Los compuestos de silicio son compuestos de silicio orgánicos que no tienen hidrógeno activo y que tienen una fórmula general  $\text{R}^1_x\text{R}^2_y\text{Si}(\text{OR}^3)_z$ , en la que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son independientemente un hidrocarbilo, preferiblemente un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un halógeno,  $\text{R}^3$  es un hidrocarbilo, preferiblemente un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, x, y y z son números enteros, y  $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y \leq 2$ ,  $0 \leq z \leq 4$ , y  $x + y + z = 4$ .

Los ejemplos de los compuestos de silicio representados por la fórmula anterior incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, tetra(2-etilhexoxi)silano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, n-propiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, deciltrimetoxisilano, deciltriethoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, ciclopentiltriethoxisilano, 2-metilciclopentiltrimetoxisilano, 2,3-dimetilciclopentiltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, t-butiltriethoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, n-butiltriethoxisilano, iso-butiltrimetoxisilano, iso-butiltriethoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, clorotrimetoxisilano, clorotriethoxisilano, etiltriisopropoxisilano, viniltributoxisilano, trimetilfenoxisilano, metiltrialiloxisilano, viniltriacetoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisopropildietoxisilano, t-butilmetildimetoxisilano, t-butilmetildietoxisilano, t-amilmetildietoxisilano, diciclopentildimetoxisilano, diciclopentildietoxisilano, metilciclopentildietoxisilano, metilciclopentildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano, metilfenildietoxisilano, metilfenildimetoxisilano, di(o-tolil)dietoxisilano, di(o-tolil)dimetoxisilano, di(m-tolil)dietoxisilano, di(m-tolil)dietoxisilano, di(p-tolil)dietoxisilano, di(p-tolil)dietoxisilano, trimetilmetoxisilano, trimetiltriethoxisilano, triciclopentilmetoxisilano, triciclopentiltriethoxisilano, diciclopentilmetilmetoxisilano, diciclopentildimetoxisilano. Entre estos, se prefieren los tetraalcoxisilanos, por ejemplo, tetraetoxisilano y tetrabutoxisilano, y el más preferido es tetraetoxisilano. Los compuestos de silicio se pueden usar solos o en combinación.

Según la invención, el componente catalítico sólido que contiene titanio finalmente obtenido debería de comprender

el compuesto de silicio en una cantidad suficiente para mejorar las propiedades combinadas del catalizador. Al mismo tiempo, el compuesto de silicio también funciona como un precipitador, que facilita la precipitación de las partículas del componente catalítico. Según una realización de la invención, en la preparación del componente catalítico sólido, es posible utilizar otros compuestos de silicio capaces de formar in situ los compuestos de silicio orgánicos que contienen grupos alcoxi mencionados anteriormente, por ejemplo tetracloruro de silicio.

Como se indica anteriormente, el componente catalítico para la polimerización de etileno según la invención comprende un producto de reacción del complejo de magnesio, el al menos un compuesto de titanio, el al menos un compuesto alcohólico, el al menos un compuesto de silicio, y opcionalmente el compuesto de aluminio orgánico, en el que los agentes reaccionantes individuales se usan en las siguientes cantidades: 0,1 a 10 moles, y preferiblemente 1 a 4 moles para el compuesto alcohólico; 0,05 a 1 mol para el compuesto de silicio orgánico; 0 a 5 moles para el compuesto de aluminio orgánico; y 1 a 15 moles, y preferiblemente 2 a 10 moles para el compuesto de titanio, con respecto a un mol del haluro de magnesio.

En una realización, el componente catalítico según la invención consiste esencialmente en el producto de reacción mencionado. Tal componente catalítico puede comprender: Ti: 4,0 a 7,5% en peso, Mg: 14 a 19% en peso, Cl: 58 a 68% en peso, Si: 0,2 a 1,2% en peso, grupo alcoxi: 4,0 a 8,5% en peso, P: 0,1 a 1,0% en peso, y Al: 0 a 0,6% en peso.

En otra realización, el componente catalítico de la invención se puede obtener como una forma soportada sobre un soporte de óxido inorgánico.

Los ejemplos del soporte de óxido inorgánico incluyen, pero no se limitan a,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y mezclas de los mismos, y están comercialmente disponibles. Los soportes tienen generalmente forma esférica, y tienen un diámetro medio de partículas de 0,1  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , y lo más preferible de 5  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ . Es preferible usar como el soporte una sílice que tiene una gran superficie específica, preferiblemente de 80  $\text{m}^2/\text{g}$  a 300  $\text{m}^2/\text{g}$ . Tal soporte de sílice está a favor de potenciar la cantidad cargada de un compuesto de magnesio en el componente catalítico, y de ese modo de potenciar la cantidad cargada del componente activo del catalizador, y de prevenir el fenómeno que, cuando el contenido de magnesio es mayor, están presentes en el componente catalítico aglomerados irregulares de un haluro de magnesio de manera que la morfología de las partículas del componente catalítico es inferior. Antes del uso, los soportes inertes se someten preferiblemente a un tratamiento de deshidratación mediante calcinación, o a un tratamiento activante mediante alquilación. Si se usan, los soportes de óxido inorgánico se usan en una cantidad de 40 a 400 gramos, y preferiblemente de 80 a 250 gramos, con respecto a un mol del haluro de magnesio en el complejo de magnesio.

Cuando se obtiene como una forma soportada sobre un soporte de óxido inorgánico, el componente catalítico según la invención comprende: Ti: 1,5 a 4,5% en peso; Mg: 4 a 14% en peso; Cl: 20 a 40% en peso; grupo alcoxi: 1,5 a 4,5% en peso; P: 0,05 a 0,5% en peso; Al: 0 a 0,4% en peso; y el soporte inerte: 20 a 80% en peso. Se entiende que tales componentes catalíticos comprenden además Si derivado de los compuestos de silicio orgánicos.

La presente invención proporciona un método para preparar el componente catalítico según la invención, que comprende las etapas de:

(1) disolver el haluro de magnesio en un sistema de disolvente que comprende el compuesto epoxídico orgánico y el compuesto de fósforo orgánico, comprendiendo además el sistema de disolvente opcional pero preferiblemente el diluyente inerte, para formar una disolución homogénea;

(2) añadir el compuesto alcohólico antes, durante o después de la formación de la disolución homogénea, para formar finalmente una disolución que contiene haluro de magnesio;

(3) poner en contacto la disolución obtenida de la etapa (2) con el compuesto de titanio, añadiéndose el compuesto de silicio antes, durante o después de la puesta en contacto, para formar una mezcla;

(4) calentar la mezcla lentamente hasta una temperatura de 60°C a 110°C, y mantener a esa temperatura durante un período de tiempo, precipitando gradualmente sólidos durante el calentamiento; y

(5) recuperar los sólidos formados en la etapa (4), para obtener el componente catalítico.

En la etapa (1), la temperatura para la disolución puede estar en un intervalo de 40 a 110°C, y preferiblemente de 50 a 90°C. El tiempo durante el cual se lleva a cabo la etapa (1) no está especialmente limitado; sin embargo, generalmente es preferible mantener adicionalmente un período de tiempo de 20 minutos a 5 horas, y preferiblemente de 30 minutos a 2 horas después de que la disolución se ha hecho transparente.

Antes, durante o después de disolver el haluro de magnesio en el sistema de disolvente que comprende el compuesto epoxídico orgánico y el compuesto de fósforo orgánico para formar la disolución homogénea, el compuesto alcohólico se añade a la mezcla de reacción. Si el compuesto alcohólico se añade antes o durante la formación de la disolución homogénea, entonces la disolución homogénea formada es justamente la disolución que contiene haluro de magnesio de la etapa (2). Si el compuesto alcohólico se añade después de la formación de la

disolución homogénea, entonces es preferible agitar la mezcla de reacción a una temperatura de 0 a 110°C, y preferiblemente desde la temperatura ambiente hasta 90°C durante un tiempo desde 10 minutos hasta 5 horas, y preferiblemente desde 20 minutos hasta 2 horas, para formar la disolución que contiene haluro de magnesio. Por conveniencia, es preferible añadir el compuesto alcohólico antes o durante la formación de la disolución homogénea.

5 Antes de la etapa (3), el compuesto de aluminio orgánico se añade opcionalmente a la disolución que contiene haluro de magnesio de la etapa (2), y la mezcla resultante se deja reaccionar durante un período de tiempo, preferiblemente de 10 minutos a 5 horas, y más preferiblemente de 30 minutos a 2 horas. Esta reacción se puede llevar a cabo a una temperatura desde 0 hasta 80°C, y preferiblemente desde la temperatura ambiente hasta 50°C.

10 La etapa (3) se lleva a cabo generalmente a una temperatura baja, preferiblemente a una temperatura de -40°C a 20°C.

En la etapa (4), después de que la mezcla de reacción se calienta lentamente hasta la temperatura deseada, se puede mantener a esa temperatura durante 5 minutos a 5 horas, y preferiblemente 1 a 3 horas.

15 La operación de recuperación de la etapa (5) incluye, por ejemplo, filtrar y lavar con un diluyente inerte, y opcionalmente secar. La operación de recuperación se puede llevar a cabo según procedimientos convencionales conocidos en la técnica.

Los expertos en la técnica entenderán que el método de preparación anterior se lleva a cabo generalmente a través de una atmósfera inerte, por ejemplo atmósfera de nitrógeno o de argón.

20 En una realización, se usa una combinación de los compuestos alcohólicos, por ejemplo una combinación de etanol y 2-etilhexanol. Los alcoholes que constituyen la combinación de los compuestos alcohólicos se pueden añadir simultánea o separadamente.

En otra realización, la reacción en la etapa (3) o (4) se lleva a cabo en presencia del soporte de óxido inorgánico, para obtener el componente catalítico de la invención soportado sobre el soporte de óxido inorgánico.

25 En todavía otro aspecto, se proporciona un catalizador para la polimerización de etileno, que comprende un producto de reacción de: (1) dicho componente catalítico según la invención; y (2) un cocatalizador de organoaluminio de fórmula  $AlR^5_nX^2_{3-n}$ , en la que  $R^5$  es hidrógeno o un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, en particular un alquilo, un aralquilo, o un arilo;  $X^2$  es un halógeno, en particular cloro o bromo; y  $n$  es un valor que satisface  $1 < n \leq 3$ .

En una realización, el catalizador según la invención consiste en el producto de reacción del componente (2) y el componente (2).

30 Los ejemplos del cocatalizador de organoaluminio incluyen trimetil aluminio, trietil aluminio, triisobutil aluminio, trioctil aluminio, hidruro de dietil aluminio, hidruro de diisobutil aluminio, cloruro de dietil aluminio, cloruro de diisobutil aluminio, sesquicloruro de etil aluminio, dicloruro de etil aluminio. Entre estos, son preferibles los trialquil aluminio, y son más preferibles trietil aluminio y triisobutil aluminio. Estos cocatalizadores de organoaluminio se pueden usar solos o en combinación.

35 En el catalizador según la invención, la relación molar de aluminio en el componente (2) a titanio en el componente (1) está en un intervalo de 5 a 500, y preferiblemente de 20 a 200.

En todavía otro aspecto, se proporciona un procedimiento para la polimerización de etileno, procedimiento el cual comprende las etapas de:

40 (i) poner en contacto el etileno y opcionalmente al menos un comonómero con el catalizador según la invención en condiciones de polimerización, para formar un polímero; y

(ii) recuperar el polímero formado en la etapa (i).

El comonómero se puede seleccionar del grupo que consiste en  $\alpha$ -olefinas y dienos, que tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de las  $\alpha$ -olefinas incluyen propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, estireno, metil estireno, y similares. Los ejemplos de los dienos incluyen ciclopentadieno, vinil norborneno, 5-etiliden-2-norborneno.

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

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

A fin de regular el peso molecular de los polímeros finales, se usa hidrógeno gaseoso como un regulador del peso molecular en el procedimiento de polimerización según la invención.

Los catalizadores de la presente invención utilizan como precipitadores compuestos de silicio orgánicos que no tienen hidrógeno activo, de manera que durante la preparación del componente catalítico, se pueden precipitar fácilmente partículas del componente catalítico. De este modo, no es necesario usar una gran cantidad de tetracloruro de titanio para facilitar la precipitación de sólidos, ni tratar los sólidos con tetracloruro de titanio más de una vez. Como resultado, la cantidad de tetracloruro de titanio usada se puede reducir significativamente. Al mismo tiempo, la incorporación del compuesto de silicio orgánico contribuye a potenciar la actividad de los catalizadores y la mejora de la morfología de las partículas de los componentes catalíticos, así como una mejora de la morfología de las partículas de los polímeros. Cuando se usan en la polimerización de etileno, los catalizadores según la invención exhiben buena respuesta al hidrógeno.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar adicionalmente la invención, pero no constituyen de ningún modo una limitación a la invención.

#### 15 Ejemplo 1

(1) Preparación de un componente catalítico

A un reactor, en el cual se substituyó suficientemente el aire por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron sucesivamente 4,0 g de dicloruro de magnesio, 50 ml de tolueno, 4,0 ml de epoxi cloropropano, 4,0 ml de fosfato de tributilo, y 6,4 ml de etanol. La mezcla se calentó hasta 70°C con agitación. Después de que los sólidos se hubieron disuelto completamente para formar una disolución homogénea, la mezcla se mantuvo a 70°C durante otra hora. La disolución se enfrió hasta 30°C, después se le añadieron gota a gota 4,8 ml de disolución 2,2M de cloruro de dietil aluminio, y la reacción se mantuvo a 30°C durante una hora. La mezcla de reacción se enfrió hasta -5°C, y se le añadieron gota a gota y lentamente 40 ml de TiCl<sub>4</sub>, y después se añadieron 3 ml de tetraetoxi silano. La reacción se dejó continuar durante una hora. Después, la temperatura se elevó lentamente hasta 80°C, y la reacción se dejó continuar a esa temperatura durante 2 horas. Después, la agitación se detuvo, y la mezcla de reacción se dejó reposar. Se observó que la suspensión se separaba muy rápidamente en capas. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo se lavó dos veces con tolueno y con hexano durante cuatro veces, y después se secó haciendo pasar a su través un flujo de N<sub>2</sub> muy puro. Se obtuvo un componente catalítico sólido que tiene buena capacidad para fluir y una distribución estrecha de tamaños de partículas. En la Tabla 1 más abajo se muestra la composición del componente catalítico.

(2) Polimerización de etileno

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

A un autoclave de acero inoxidable de 2 l, en el que el aire se había substituido suficientemente por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron 1 l de hexano, 1,0 ml de disolución 1 M de trietil aluminio en hexano, y una alícuota de la suspensión del componente catalítico sólido en hexano preparado anteriormente (que contiene 0,3 mg de Ti). El reactor se calentó hasta 70°C, y se le añadió gas hidrógeno hasta que la presión alcanzó 0,28 MPa (manométrica), después se le añadió etileno hasta que la presión total dentro del reactor alcanzó 0,73 MPa (manométrica). La reacción de polimerización se dejó continuar a 80°C durante 2 horas, suministrándose etileno para mantener la presión total de 0,73 MPa (manométrica). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 2 más abajo.

#### Ejemplo 2

(1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de etanol se cambió de 6,4 ml a 5,9 ml.

(2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. La composición del componente catalítico y los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

#### Ejemplo 3

(1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 2, excepto que la cantidad de la disolución de cloruro de dietil aluminio se cambió a 3,8 ml.

(2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. La composición del componente catalítico y los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

**Ejemplo 4**

## (1) Preparación de un componente catalítico

5 A un reactor, en el cual se substituyó suficientemente el aire por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron sucesivamente 4,03 g de dicloruro de magnesio, 50 ml de tolueno, 4,0 ml de epoxi cloropropano, 4,0 ml de fosfato de tributilo, y 6,4 ml de etanol. La mezcla se calentó hasta 70°C con agitación. Después de que los sólidos se hubieron disuelto completamente para formar una disolución homogénea, la mezcla se mantuvo a 70°C durante otra hora. La mezcla de reacción se enfrió hasta 5°C, y se le añadieron gota a gota y lentamente 40 ml de TiCl<sub>4</sub>, y después se añadieron 3 ml de tetraetoxi silano. La reacción se dejó continuar durante una hora. Después, la temperatura se elevó lentamente hasta 80°C, y la reacción se dejó continuar a esa temperatura durante 2 horas. Después, la agitación se detuvo, y la mezcla de reacción se dejó reposar. Se observó que la suspensión se separaba muy rápidamente en capas. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo se lavó dos veces con tolueno y con hexano durante cuatro veces, y después se secó haciendo pasar a su través un flujo de N<sub>2</sub> muy puro. Se obtuvo un componente catalítico sólido que tiene buena capacidad para fluir y una distribución estrecha de tamaños de partículas. En la Tabla 1 más abajo se muestra la composición del componente catalítico.

15 (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 2 más abajo.

**Ejemplo 5**

(1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 4, excepto que la cantidad de tetraetoxisilano se cambió a 2 ml.

20 (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. La composición del componente catalítico y los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

**Ejemplo 6**

25 (1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 4, excepto que la cantidad de tetraetoxisilano se cambió a 1 ml.

(2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. La composición del componente catalítico y los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

**Ejemplo 7**

30 (1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 4, excepto que la cantidad de tetraetoxisilano se cambió a 5 ml.

(2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. La composición del componente catalítico y los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

**Ejemplo 8**

(1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 4, excepto que se substituyó tetraetoxisilano por tetracloruro de silicio.

40 (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. La composición del componente catalítico y los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

**Ejemplo 9**

## (1) Preparación de un componente catalítico

45 A un reactor, en el cual se substituyó suficientemente el aire por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron sucesivamente 4,03 g de dicloruro de magnesio, 50 ml de tolueno, 2,0 ml de epoxi cloropropano, 6,0 ml de fosfato de tributilo, y 3,4 ml de etanol. La mezcla se calentó hasta 70°C con agitación. Después de que los sólidos se hubieron disuelto completamente para formar una disolución homogénea, la mezcla se mantuvo a 70°C durante otra hora. La mezcla de reacción se enfrió hasta 5°C, y se le añadieron gota a gota y lentamente 60 ml de TiCl<sub>4</sub>, y después se añadieron 3 ml de tetraetoxi silano. La reacción se dejó continuar durante una hora. Después, la temperatura se elevó lentamente hasta 80°C, y la reacción se dejó continuar a esa temperatura durante 2 horas. Después, la agitación se detuvo, y la mezcla de reacción se dejó reposar. Se observó que la suspensión se separaba muy rápidamente en capas. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo se lavó dos veces con tolueno y con hexano durante cuatro

veces, y después se secó haciendo pasar a su través un flujo de N<sub>2</sub> muy puro. Se obtuvo un componente catalítico sólido que tiene buena capacidad para fluir y una distribución estrecha de tamaños de partículas. En la Tabla 1 más abajo se muestra la composición del componente catalítico.

- 5 (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 2 más abajo.

**Ejemplo 10**

- (1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 9, excepto que la cantidad de etanol se cambió a 3,9 ml.
- 10 (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. La composición del componente catalítico y los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

**Ejemplo 11**

- (1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 9, excepto que la cantidad de etanol se cambió a 4,4 ml.
- 15 (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. La composición del componente catalítico y los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

**Ejemplo 12**

- 20 (1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 9, excepto que la cantidad de etanol se cambió a 5,0 ml.
- (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. La composición del componente catalítico y los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

**Ejemplo 13**

- 25 (1) Preparación de un componente catalítico

A un reactor, en el cual se sustituyó suficientemente el aire por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron sucesivamente 8,0 kg de dicloruro de magnesio, 100 litros de tolueno, 4,0 litros de epoxi cloropropano, 12 litros de fosfato de tributilo, y 6,9 litros de etanol. La mezcla se calentó hasta 70°C con agitación. Después de que los sólidos se hubieron disuelto completamente para formar una disolución homogénea, la mezcla se mantuvo a 70°C durante otra hora. La mezcla de reacción se enfrió hasta -5°C, y se le añadieron lentamente 120 litros de TiCl<sub>4</sub>, y después se añadieron 6,0 litros de tetraetoxi silano. La reacción se dejó continuar durante una hora. Después, la temperatura se elevó lentamente hasta 80°C, y la reacción se dejó continuar a esa temperatura durante 2 horas. Después, la agitación se detuvo, y la mezcla de reacción se dejó reposar. Se observó que la suspensión se separaba muy rápidamente en capas. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo se lavó con hexano durante cuatro veces, y después se secó a vacío. Se obtuvo un componente catalítico sólido que tiene buena capacidad para fluir y una distribución estrecha de tamaños de partículas. En la Tabla 1 más abajo se muestra la composición del componente catalítico.

30

35

- (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 1. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 2 más abajo

**Ejemplo 1 Comparativo**

- 40 (1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 4, excepto que se sustituyó tetraetoxisilano por anhídrido ftálico.
- (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 4. La composición del componente catalítico y los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

45 **Ejemplo 2 Comparativo**

- (1) Se repitió el procedimiento como se describe en el Ejemplo 4 (1), excepto que no se usó tetraetoxisilano. Se observó que la precipitación del componente catalítico fue difícil, y las partículas precipitadas fueron extremadamente finas de manera que la sedimentación fue muy difícil. Por lo tanto, no se obtuvo ningún componente catalítico.
- 50 Se puede observar a partir de los resultados de la polimerización mostrados en la Tabla 2 que, en las mismas

condiciones de polimerización, los catalizadores según la invención exhiben mayores actividades. Además, debido a la incorporación de los compuestos de silicio orgánicos en los componentes catalíticos según la invención, la precipitación de los componentes catalíticos fue más fácil, la distribución de tamaños de partículas de los polímeros resultantes fue más estrecha que aquella en el Ejemplo 1 Comparativo (que usa anhídrido ftálico como precipitador), y tanto las partículas excesivamente grandes como las partículas excesivamente pequeñas son menos.

Tabla 1 Composiciones de los componentes catalíticos

Nº	Ti (% en peso)	Mg (% en peso)	Cl (% en peso)	Si (% en peso)	OEt (% en peso)	P (% en peso)
Ejemplo 1	6,1	16,0	60,0	0,2	6,7	0,49
Ejemplo 2	5,9	16,0	59,0	0,2	6,4	0,40
Ejemplo 3	6,2	15,0	59,0	0,3	6,5	0,51
Ejemplo 4	5,6	16,0	61,0	0,3	6,3	0,52
Ejemplo 5	5,8	17,0	59,0	0,2	6,1	0,48
Ejemplo 6	5,7	17,0	60,0	0,1	5,9	0,49
Ejemplo 7	6,0	16,0	60,0	0,4	6,4	0,51
Ejemplo 8	5,9	17,0	62,0	0,2	6,3	0,55
Ejemplo 9	5,6	16,0	60,0	0,4	6,3	0,49
Ejemplo 10	5,7	16,0	59,0	0,4	6,3	0,49
Ejemplo 11	6,0	16,0	60,0	0,3	6,4	0,50
Ejemplo 12	6,2	16,0	59,0	0,3	6,5	0,47
Ejemplo 13	5,7	16,0	60,0	0,3	6,3	0,49
Ej. 1 Comp.	5,5	16,0	60,0	-	-	-

Se debería entender que, además de los componentes principales como se muestran en la tabla anterior, los componentes catalíticos pueden contener adicionalmente disolvente (volátiles) y especies derivadas del compuesto de organofósforo, del compuesto epoxídico orgánico, del compuesto de aluminio orgánico, y similar.

Tabla 2 Resultados de la polimerización

Nº	Actividad 10 <sup>4</sup> gPE/gCat.	BD g/cm <sup>-3</sup>	MI <sub>2,16</sub> g/10min	Distribución de tamaños de partículas de polímero (malla)			
				<20	20-100	100-200	>200
Ejemplo 1	4,8	0,31	0,6	0,8	93,4	5,1	0,7
Ejemplo 2	4,5	0,30	0,5	1,3	94,3	3,8	0,6
Ejemplo 3	4,3	0,31	0,6	0,5	94,2	4,3	1,0
Ejemplo 4	4,7	0,30	0,8	1,3	95,6	2,8	0,3
Ejemplo 5	4,3	0,29	0,7	2,6	92,2	4,0	1,2
Ejemplo 6	4,1	0,30	0,6	4,1	89,5	5,6	0,8
Ejemplo 7	4,3	0,30	0,6	0,7	96,5	2,1	0,7
Ejemplo 8	4,2	0,31	0,6	2,2	91,7	5,2	0,9

Nº	Actividad 10 <sup>4</sup> gPE/gCat.	BD g/cm <sup>-3</sup>	Ml <sub>2,16</sub> g/10min	Distribución de tamaños de partículas de polímero (malla)			
				<20	20-100	100-200	>200
Ejemplo 9	5,1	0,36	0,7	0,5	93,9	5,3	0,3
Ejemplo 10	5,1	0,36	0,8	1,8	90,0	7,4	0,8
Ejemplo 11	4,9	0,35	0,5	2,2	89,7	6,9	1,2
Ejemplo 12	4,5	0,35	0,6	2,8	88,1	7,8	1,3
Ejemplo 13	4,9	0,35	0,5	1,7	88,0	9,9	0,4
Ej. 1 Comp.	4,0	0,30	0,4	12,1	77,9	7,8	2,2

### Ejemplo 14

#### (1) Preparación de un componente catalítico

5 A un reactor, en el cual se sustituyó suficientemente el aire por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron sucesivamente 4,0 g de dicloruro de magnesio, 80 ml de tolueno, 4,0 ml de epoxi cloropropano, 4,0 ml de fosfato de tributilo, y 6,4 ml de etanol. La mezcla se calentó hasta 70°C con agitación. Después de que los sólidos se hubieron disuelto completamente para formar una disolución homogénea, la mezcla se mantuvo a 70°C durante otra hora. La disolución se enfrió hasta 30°C, después se le añadieron gota a gota 4,8 ml de disolución 2,2M de cloruro de dietil aluminio en tolueno, y la reacción se mantuvo a 30°C durante una hora. La mezcla de reacción se enfrió hasta -

10 25°C, se le añadieron gota a gota y lentamente 40 ml de TiCl<sub>4</sub>, y la reacción se dejó continuar con agitación durante 0,5 horas. Después se añadieron a la mezcla de reacción 5 g de soporte inerte tratado (Davison Catalysts XPO 2485 Silica, que se había tratado calcinando a 200°C durante 2 horas y a 600°C durante 4 horas), y la reacción se dejó continuar con agitación durante 0,5 horas. A continuación, se añadieron 3 ml de tetraetoxi silano a la mezcla de reacción, y la reacción se dejó continuar durante 1 hora. Después, la temperatura se elevó lentamente hasta 85°C, y

15 la reacción se dejó continuar durante 2 horas. Después, la agitación se detuvo, y la mezcla de reacción se dejó reposar. Se observó que la suspensión se separaba muy rápidamente en capas. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo se lavó dos veces con tolueno y con hexano durante cuatro veces, y después se secó haciendo pasar a su través un flujo de N<sub>2</sub> muy puro. Se obtuvo un componente catalítico sólido que tiene buena capacidad para fluir y una distribución estrecha de tamaños de partículas.

#### 20 (2) Polimerización de etileno

A un autoclave de acero inoxidable de 2 l, en el que el aire se había sustituido suficientemente por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron 1 l de hexano, 1,0 ml de disolución 1 M de trietil aluminio en hexano, y 10 mg del componente catalítico sólido preparado anteriormente. El reactor se calentó hasta 70°C, y se le añadió gas hidrógeno hasta que la presión alcanzó 0,28 MPa (manométrica), después se le añadió etileno hasta que la presión total dentro del reactor alcanzó

25 0,73 MPa (manométrica). La reacción de polimerización se dejó continuar a 80°C durante 2 horas, suministrándose etileno para mantener la presión total de 0,73 MPa (manométrica). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3 más abajo.

### Ejemplo 15

30 (1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 14, excepto que la cantidad de etanol se cambió de 6,4 ml a 5,9 ml.

(2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 14. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

### Ejemplo 16

35 (1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 14, excepto que la cantidad de etanol se cambió de 6,4 ml a 3,2 ml.

(2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 14. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

### Ejemplo 17

(1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 15, excepto

que no se usó cloruro de dietil aluminio.

(2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 14. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

#### Ejemplo 18

5 (1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 16, excepto que excepto que no se usó cloruro de dietil aluminio.

(2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 14. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

#### Ejemplo 19

10 (1) Preparación de un componente catalítico

A un reactor, en el cual se substituyó suficientemente el aire por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron sucesivamente 4,03 g de dicloruro de magnesio, 50 ml de tolueno, 4,0 ml de epoxi cloropropano, 4,0 ml de fosfato de tributilo, y 6,4 ml de etanol. La mezcla se calentó hasta 70°C con agitación. Después de que los sólidos se hubieron disueltos completamente para formar una disolución homogénea, la mezcla se mantuvo a 70°C durante otra hora. La mezcla de reacción se enfrió hasta -25°C, se le añadieron 5 g de soporte inerte (XPO 2485 Silica, que se había tratado calcinando a 200°C durante 2 horas y a 600°C durante 4 horas), y después la reacción se dejó continuar con agitación durante 0,5 horas. A continuación, se le añadieron gota a gota y lentamente 40 ml de TiCl<sub>4</sub>, y después se añadieron 3 ml de tetraetoxi silano. La reacción se dejó continuar durante una hora. Después, la temperatura se elevó lentamente hasta 85°C, y la reacción se dejó continuar durante 2 horas. Después, la agitación se detuvo, y la mezcla de reacción se dejó reposar. Se observó que la suspensión se separaba muy rápidamente en capas. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo se lavó dos veces con tolueno y con hexano durante cuatro veces, y después se secó haciendo pasar a su través un flujo de N<sub>2</sub> muy puro. Se obtuvo un componente catalítico sólido que tiene buena capacidad para fluir y una distribución estrecha de tamaños de partículas.

25 (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 14. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

#### Ejemplo 20

(1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 17, excepto que la cantidad de tetraetoxisilano se cambió a 4 ml.

30 (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 14. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

#### Ejemplo 21

(1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 17, excepto que la cantidad de tetraetoxisilano se cambió a 5 ml.

35 (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 14. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

#### Ejemplo 22

(1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 17, excepto que se substituyó tetraetoxisilano por anhídrido tetracloruro de silicio.

40 (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 14. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

#### Ejemplo 23

(1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 17, excepto que se substituyeron 5,9 ml de etanol por 16,4 ml de isoocanol.

45 (2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 14. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Nº	Ti (% en peso)	Mg (% en peso)	Cl (% en peso)	Actividad 10 <sup>4</sup> gPE/gCat.	BD g/cm <sup>-3</sup>	Ml <sub>2.16</sub> g/10min	Distribución de tamaños de partículas de polímero (malla)			
							<20	20-100	100-200	>200
Ej. 14	3,6	8,1	30,1	21,5	0,35	0,9	2,0	95,0	3,0	/
Ej. 15	3,5	8,0	30,0	23,1	0,36	1,0	1,2	96,3	2,5	/
Ej. 16	3,1	8,2	29,8	25,4	0,35	4,8	0,5	96,2	3,3	/
Ej. 17	3,3	8,1	30,0	24,1	0,35	0,8	0,8	97,1	2,1	/
Ej. 18	3,2	7,9	30,0	26,4	0,36	0,7	1,0	97,2	2,8	/
Ej. 19	3,3	8,0	30,0	25,5	0,35	0,9	0,5	96,7	2,8	/
Ej. 20	3,4	8,2	30,1	24,8	0,36	1,0	0,7	96,9	2,4	/
Ej. 21	3,4	8,1	30,4	24,9	0,36	0,9	0,3	97,0	2,7	/
Ej. 22	3,1	8,0	30,0	23,1	0,35	1,2	0,7	96,8	2,5	/
Ej. 23	3,5	8,3	30,0	22,0	0,37	1,2	0,1	97,5	2,4	

#### Ejemplo 24

5 A un reactor, en el cual se sustituyó suficientemente el aire por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron sucesivamente 4,0 g de dicloruro de magnesio, 50 ml de tolueno, 4,0 ml de epoxi cloropropano, 4,0 ml de fosfato de tributilo, y 3,4 ml de etanol. La mezcla se calentó hasta 65°C con agitación. Después de que los sólidos se hubieron disuelto completamente para formar una disolución homogénea, se le añadieron gota a gota 5,5 ml de 2-etilhexanol, y la mezcla se mantuvo a 65°C durante otra hora. La mezcla de reacción se enfrió hasta -5°C, se le añadieron gota a gota y lentamente 40 ml de TiCl<sub>4</sub>, y después se añadieron 3 ml de tetraetoxi silano. La reacción se dejó continuar durante 0,5 horas. Después, la temperatura se elevó lentamente hasta 85°C, y la reacción se dejó continuar durante 10 2 horas. Después, la agitación se detuvo, y la mezcla de reacción se dejó reposar. Se observó que la suspensión se separaba muy rápidamente en capas. Después de eliminar el sobrenadante, el residuo se lavó dos veces con tolueno y con hexano durante cuatro veces, y después se secó haciendo pasar a su través un flujo de N<sub>2</sub> muy puro. Se obtuvo un componente catalítico sólido que tiene buena capacidad para fluir y una distribución estrecha de tamaños de partículas.

#### 15 (2) Polimerización de etileno

A un autoclave de acero inoxidable de 2 l, en el que el aire se había sustituido suficientemente por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron 1 l de hexano, 1,0 ml de disolución 1 M de trietil aluminio en hexano, y una suspensión del componente catalítico sólido en hexano preparado anteriormente (que contiene 0,3 mg de Ti). El reactor se calentó hasta 70°C, y se le añadió gas hidrógeno hasta que la presión alcanzó 0,28 MPa (manométrica), después se le añadió etileno hasta que la presión total dentro del reactor alcanzó 0,73 MPa (manométrica). La reacción de polimerización se dejó continuar a 80°C durante 2 horas, suministrándose etileno para mantener la presión total de 0,73 MPa (manométrica). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 4.

#### Ejemplo 25

25 (1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 24, excepto que la cantidad de 2-etilhexanol se cambió de 5,5 ml a 7,7 ml.

(2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 24. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 4.

#### Ejemplo 26

30 (1) Un componente catalítico se preparó según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 24, excepto que la cantidad de 2-etilhexanol se cambió a 3,3 ml.

(2) La polimerización de etileno se llevó a cabo según el procedimiento como se describe en el Ejemplo 24. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 4.

#### Ejemplo 27

(1) Se usó el componente catalítico como se preparó en el Ejemplo 24.

(2) Polimerización de etileno

5 A un autoclave de acero inoxidable de 2 l, en el que el aire se había sustituido suficientemente por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron 1 l de hexano, 1,0 ml de disolución 1 M de trietil aluminio en hexano, y una suspensión del componente catalítico sólido anterior en hexano (que contiene 0,5 mg de Ti). El reactor se calentó hasta 70°C, y se le añadió gas hidrógeno hasta que la presión alcanzó 0,38 MPa (manométrica), después se le añadió etileno hasta que la presión total dentro del reactor alcanzó 0,73 MPa (manométrica). La reacción de polimerización se dejó continuar a 80°C durante 2 horas, suministrándose etileno para mantener la presión total de 0,73 MPa (manométrica). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 4.

#### 10 **Ejemplo 28**

(1) Se usó el componente catalítico como se preparó en el Ejemplo 24.

(2) Polimerización de etileno

15 A un autoclave de acero inoxidable de 2 l, en el que el aire se había sustituido suficientemente por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron 1 l de hexano, 1,0 ml de disolución 1 M de trietil aluminio en hexano, y una suspensión del componente catalítico sólido anterior en hexano (que contiene 0,8 mg de Ti). El reactor se calentó hasta 70°C, y se le añadió gas hidrógeno hasta que la presión alcanzó 0,48 MPa (manométrica), después se le añadió etileno hasta que la presión total dentro del reactor alcanzó 0,73 MPa (manométrica). La reacción de polimerización se dejó continuar a 80°C durante 2 horas, suministrándose etileno para mantener la presión total de 0,73 MPa (manométrica). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 4.

#### 20 **Ejemplo 29**

(1) Se usó el componente catalítico como se preparó en el Ejemplo 24.

(2) Polimerización de etileno

25 A un autoclave de acero inoxidable de 2 l, en el que el aire se había sustituido suficientemente por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron 1 l de hexano, 1,0 ml de disolución 1 M de trietil aluminio en hexano, y una suspensión del componente catalítico sólido anterior en hexano (que contiene 1,3 mg de Ti). El reactor se calentó hasta 70°C, y se le añadió gas hidrógeno hasta que la presión alcanzó 0,58 MPa (manométrica), después se le añadió etileno hasta que la presión total dentro del reactor alcanzó 0,73 MPa (manométrica). La reacción de polimerización se dejó continuar a 80°C durante 2 horas, suministrándose etileno para mantener la presión total de 0,73 MPa (manométrica). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 4.

#### 30 **Ejemplo 30**

(1) Se usó el componente catalítico como se preparó en el Ejemplo 24.

(2) Polimerización de etileno

35 A un autoclave de acero inoxidable de 2 l, en el que el aire se había sustituido suficientemente por N<sub>2</sub> muy puro, se cargaron 1 l de hexano, 1,0 ml de disolución 1 M de trietil aluminio en hexano, y una suspensión del componente catalítico sólido anterior en hexano (que contiene 1,8 mg de Ti). El reactor se calentó hasta 70°C, y se le añadió gas hidrógeno hasta que la presión alcanzó 0,68 MPa (manométrica), después se le añadió etileno hasta que la presión total dentro del reactor alcanzó 0,73 MPa (manométrica). La reacción de polimerización se dejó continuar a 80°C durante 2 horas, suministrándose etileno para mantener la presión total de 0,73 MPa (manométrica). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

N°	Ti %	Actividad KgPE/gCat	MI	BD	Distribución de tamaños de partículas de polímero (malla)							
					<20	20-40	40-60	60-80	80-100	100-140	140-200	>200
Ej. 24	6,2	53,1	0,71	0,34	1,3	3,1	20,3	42,8	19,7	8,0	3,0	1,6
Ej. 25	5,6	42,2	0,63	0,33	2,4	5,9	25,2	36,7	15,8	7,7	4,2	2,1
Ej. 26	5,9	51,2	0,65	0,33	1,0	1,4	10,1	45,6	32,8	6,6	1,7	0,6
Ej. 27	6,2	40,8	4,10	0,34	1,5	2,1	16,1	44,2	23,0	7,5	4,1	1,5
Ej. 28	6,2	28,4	9,44	0,32	1,1	2,7	20,1	30,8	30,9	8,2	5,1	1,1
Ej. 29	6,2	11,0	110,5	0,33	1,0	1,0	11,5	22,1	39,8	13,9	8,7	2,0
Ej. 30	6,2	7,5	180,6	0,33	1,0	1,9	5,1	6,4	40,9	29,2	14,1	1,4

Se puede observar a partir de los datos mostrados en la Tabla 4 que, en la polimerización de etileno, los componentes catalíticos según la invención exhiben mayores actividades, buena respuesta al hidrógeno, y distribución estrecha de tamaños de partículas y densidad aparente elevada de polímero.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un componente catalítico para la polimerización de etileno, que comprende las etapas de:

5 (1) disolver un haluro de magnesio en un sistema de disolvente que comprende un compuesto epoxídico orgánico y un compuesto de fósforo orgánico, comprendiendo además el sistema de disolvente opcional pero preferiblemente el diluyente inerte, para formar una disolución homogénea;

(2) añadir un compuesto alcohólico antes, durante o después de la formación de la disolución homogénea, para formar finalmente una disolución que contiene haluro de magnesio;

10 (3) poner en contacto la disolución obtenida de la etapa (2) con un compuesto de titanio, añadiéndose un compuesto de silicio antes, durante o después de la puesta en contacto, para formar una mezcla;

(4) calentar la mezcla lentamente hasta una temperatura de 60°C a 110°C, y mantener a esa temperatura durante un período de tiempo, precipitando gradualmente sólidos durante el calentamiento; y

(5) recuperar los sólidos formados en la etapa (4), para obtener un componente catalítico, en el que:

15 el compuesto alcohólico es un alcohol alquílico o cicloalquílico lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, o un alcohol arílico o aralquílico con 6 a 20 átomos de carbono, estando el compuesto alcohólico opcionalmente sustituido con átomo o átomos de halógeno;

el compuesto de titanio tiene una fórmula general  $Ti(OR)_aX_b$ , en la que R es un hidrocarbilo alifático o aromático de  $C_1-C_{14}$ , X es un halógeno, a es 0, 1 o 2, b es un número entero de 1 a 4, y  $a + b = 3$  o 4; y

20 el compuesto de silicio es un compuesto de silicio orgánico que tiene una fórmula general  $R^1_xR^2_ySi(OR^3)_z$ , en la que  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente un hidrocarbilo o un halógeno,  $R^3$  es un hidrocarbilo,  $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y \leq 2$ ,  $0 \leq z \leq 4$ , y  $x + y + z = 4$ .

25 2. El método según la reivindicación 1, en el que, antes de la etapa (3), se añade un compuesto de aluminio orgánico a la disolución que contiene haluro de magnesio de la etapa (2), y la mezcla resultante se deja reaccionar durante un período de tiempo, teniendo dicho compuesto de aluminio orgánico una fórmula general  $AlR^4_nX^1_{3-n}$ , en la que  $R^4$  es hidrógeno o un hidrocarbilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono,  $X^1$  es un halógeno, y n es un valor que satisface  $1 < n \leq 3$ .

3. El método según la reivindicación 1 o 2, en el que se usa una combinación de dos o más de los compuestos alcohólicos.

30 4. El método según la reivindicación 3, en el que la combinación de los compuestos alcohólicos es una combinación de etanol y 2-etilhexanol.

5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción en la etapa (3) o (4) se lleva a cabo en presencia de un soporte de óxido inorgánico.

6. El método según la reivindicación 5, en el que el soporte de óxido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en sílice, alúmina, y mezclas de los mismos.