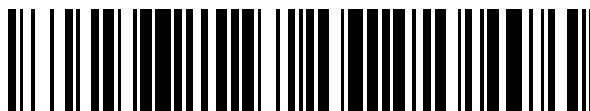


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 425**

51 Int. Cl.:  
**B01J 27/00** (2006.01)  
**C08F 4/651** (2006.01)  
**C08F 4/654** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03789154 .6**  
96 Fecha de presentación: **25.11.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1572355**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **ADUCTOS BASADOS EN DICLORURO MAGNÉSICO Y COMPONENTES CATALÍTICOS OBTENIDOS A PARTIR DE ELLOS.**

30 Prioridad:  
**18.12.2002 EP 02080616**  
**20.12.2002 US 435195 P**  
**14.05.2003 EP 03101357**  
**26.06.2003 US 482697 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.11.2011**

73 Titular/es:  
**Basell Poliolefine Italia S.r.l.**  
**Via Soperga, 14/A**  
**20124 Milano, IT**

72 Inventor/es:  
**BRITA, Diego; CASALINI, Andrea;**  
**EVANGELISTI, Daniele; FUSCO, Ofelia y**  
**COLLINA, Gianni**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 368 425 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

Aductos basados en dicloruro magnésico y componentes catalíticos obtenidos a partir de ellos

5 La presente invención se refiere a aductos de Lewis que llevan dicloruro magnésico, un alcohol y otra base de Lewis en cantidades específicas. Los aductos de la presente invención son particularmente útiles como precursores de componentes catalíticos Ziegler-Natta para la polimerización de olefinas.

10 En el estado técnico son bien conocidos los modernos catalizadores ZN, incluyendo compuestos de titanio sobre soportes de halogenuros de magnesio. Catalizadores de este tipo están descritos en la patente U.S. nº 4,298,718. Dichos catalizadores comprenden tetrahalogenuros de titanio sobre soportes de halogenuros de magnesio. Aunque los catalizadores son muy activos en la polimerización de alfa-olefinas como el propileno, su especificidad estérica no es elevada. Se han hecho mejoras para mejorarla, añadiendo compuestos dadores de electrones al componente sólido del catalizador.

15 Se lograron mejoras sustanciales empleando, además del dador de electrones presente en el componente sólido, un dador de electrones (externo) añadido al componente cocatalítico de alquil-aluminio o al reactor de polimerización.

20 Los catalizadores modificados de esta manera, a pesar de ser altamente estereoespecíficos (con un índice isotáctico de 94-95%, aproximadamente), aún no mostraban niveles de actividad suficientemente elevados.

Se logró mejorar tanto la actividad como la estereoespecificidad, preparando el componente sólido del catalizador según la técnica descrita en la patente U.S. nº 4,226,741.

25 Con los catalizadores descritos en la patente europea nº 045977 se ha obtenido un gran rendimiento de la actividad catalítica y también un alto nivel de estereoespecificidad. Dichos catalizadores tienen como componente sólido un halogenuro magnésico que sirve de soporte a un halogenuro de titanio, preferiblemente  $TiCl_4$ , y un compuesto dador de electrones, escogido entre tipos concretos de ésteres de ácidos carboxílicos, y como componente cocatalítico un sistema formado por un compuesto de trialkil-Al y un compuesto de silicona que contiene como mínimo un enlace Si-OR (R = radical hidrocarbilo).

A pesar de los resultados arriba mencionados se ha seguido investigando con el propósito de modificar y/o mejorar el rendimiento de dichos catalizadores.

35 La patente europea nº 0361494 y la EP 728769 describen componentes catalíticos sólidos muy activos para la polimerización de olefinas, que como compuesto dador de electrones interno contienen un 1,3-diéter caracterizado por una estructura específica y/o una reactividad específica en relación con el cloruro magnésico anhidro y el  $TiCl_4$ .

40 Los catalizadores resultantes de la reacción de dichos componentes catalíticos con un compuesto de alquil-Al muestran una actividad y estereoespecificidad tan alta, que permite prescindir del uso de un dador de electrones externo.

También es deseable que el catalizador se caracterice por una buena estabilidad morfológica, a fin de evitar o limitar la formación de partículas finas que pueden causar problemas en el funcionamiento de la planta de polimerización.

45 En este aspecto se han logrado mejoras usando los catalizadores Ziegler-Natta escritos en la patente EP395083, obtenidos al poner en contacto un compuesto de titanio y opcionalmente un compuesto dador de electrones (un ftalato) con un  $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m$  en el cual m varía entre 0,15 y 1,7, que a su vez ha sido obtenido por desalcoholización parcial de aductos con un mayor contenido de alcohol. Este método, aun siendo generalmente efectivo, no es particularmente adecuado para los catalizadores que llevan 1,3-diéteres como dador interno, porque el rendimiento de los catalizadores empeora hasta un nivel que, en algunos casos, hace que el uso de 1,3-diéteres como dador interno ya no sea eficaz. Por tanto sería importante encontrar una vía para generar un catalizador que tuviera una buena estabilidad morfológica y actividades elevadas, incluso con el empleo de un 1,3-diéter como dador interno.

55 Varios documentos, como las patentes JP-A-04-331210, JP-A-61-145207. USP-B- 6,034,025 y EP-A-1083187, describen un procedimiento para preparar componentes catalíticos Ziegler-Natta, que consiste en disolver el  $MgCl_2$  con alcoholes y una base de Lewis e hidrocarburo y precipitar luego un sólido por reacción con un halogenuro de metal de transición. El catalizador resultante suele tener poca actividad y malas propiedades morfológicas. En la patente EP-A-717052 el  $MgCl_2$  se disuelve solo en butanol y luego se precipita con 1,4-dioxano, que desplaza totalmente el alcohol. En este caso la actividad y la estereoespecificidad del catalizador generado al tratar el soporte obtenido de esta forma con  $TiCl_4$  y un ftalato como dador interno también son malas. Igualmente insatisfactoria es la actividad de los catalizadores revelados en la patente US-B-4.829.034, donde un aducto sólido formado por  $MgCl_2$  (1 mol), EtOH (3 moles) y ftalato de diisobutilo (0,1 moles) se hace reaccionar con  $TiCl_4$ .

65 El solicitante ha encontrado ahora que el problema arriba citado puede resolverse usando precursores especiales de los catalizadores.

Así pues, la presente invención se refiere a aductos sólidos de Lewis que comprenden  $MgCl_2$ , una base de Lewis (BL) tipo éter, alquilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C10, cetonas o silanos y un alcohol ROH, en el cual R es un grupo hidrocarbonado C1-C15 opcionalmente sustituido con grupos que llevan heteroátomos, de tal manera que las proporciones recíprocas de los compuestos corresponden a las relaciones molares definidas por la fórmula  $MgCl_2(ROH)_m(BL)_n$ , donde m varía entre 0,05 y 6, y n entre 0,08 y 6.

La BL se escoge preferiblemente entre éteres, alquilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C10 y cetonas, con mayor preferencia éteres y alquilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C10 y en particular entre éteres.

Como éteres se prefieren los alifáticos de C2-C20 y en particular los éteres cíclicos que tienen preferentemente 3-5 átomos de carbono, por ejemplo tetrahidrofurano, dioxano. También son apropiados los éteres alifáticos lineales o cíclicos que poseen dos o más grupos éter. Los ésteres preferidos son los de ácidos monocarboxílicos alifáticos con grupos alquilo C1-C4, como por ejemplo el acetato de etilo y el formiato de metilo.

Como grupos R se prefieren los grupos hidrocarbonados saturados C1-C10, en especial metilo, etilo y grupos alquilo C3-C8. Como ejemplos concretos de alcoholes ROH según la presente invención cabe mencionar metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, i-propanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, 2-metil-1-pentanol, 2-etil-1-hexanol, fenol, 4-metil-1-fenol, 2,6-dietil-1-fenol, ciclohexanol, ciclopentanol. Se prefieren metanol, n-butanol, sec-butanol, isopropanol y 2-metil-1-pentanol, especialmente etanol.

Preferiblemente m varía de 0,1 a 4,5, con mayor preferencia de 0,5 a 4 y sobre todo de 0,5 a 2,5.

Preferiblemente n varía de 0,07 a 3, con mayor preferencia de 0,1 a 2,5 y sobre todo de 0,5 a 2.

En general la relación (m/n) es superior a 0,4 y preferiblemente superior a 0,5.

El aducto de Lewis de la presente invención también puede contener algo de agua en una relación molar definida por la fórmula  $MgCl_2(ROH)_m(LB)_n(H_2O)_p$ , donde p varía de 0,01 a 0,6 y en particular de 0,01 a 0,4.

Los aductos de la presente invención pueden prepararse por varios métodos. Según uno de ellos, los aductos se pueden preparar poniendo en contacto las cantidades deseadas de  $MgCl_2$ , ROH y BL, opcionalmente en presencia de un diluyente líquido inerte, calentando el sistema hasta la temperatura de fusión de la mezcla y manteniendo dichas condiciones para obtener un aducto completamente fundido.

Luego dicho aducto fundido se puede emulsionar en un medio líquido con el cual sea inmiscible y químicamente inerte y por último enfriarlo rápidamente, poniendo el aducto en contacto un líquido refrigerante inerte y obteniendo así el aducto solidificado en forma de partículas esencialmente esféricas. El líquido en el cual se emulsiona el aducto fundido puede ser un líquido inmiscible y químicamente inerte respecto al aducto fundido. Se pueden emplear, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, así como aceites de silicona. Se prefieren especialmente hidrocarburos alifáticos como el aceite de vaselina.

Como forma de ejecución alternativa, el aducto de la presente invención se obtiene en forma sólida sometiendo el aducto fundido arriba mencionado a un proceso de enfriamiento por pulverización. Si se sigue esta opción, es preferible que en la primera etapa el cloruro magnésico, el alcohol y el compuesto dador de electrones se pongan en contacto entre sí en ausencia de un diluyente líquido inerte. Una vez fundido, el aducto se pulveriza mediante el uso de dispositivos adecuados, comercialmente disponibles, en un entorno cuya temperatura sea tan baja que provoque la rápida solidificación de las partículas. El ambiente frío puede incluir un líquido o gas frío. En una forma preferida el aducto se pulveriza en un entorno líquido frío, con mayor preferencia en un hidrocarburo líquido frío.

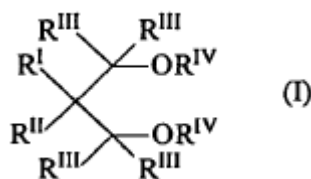
Otro método preferido para preparar los aductos sólidos de la presente invención consiste en poner en contacto la BL o el compuesto ROH con un aducto sólido  $MgCl_2(ROH)_m$  o  $MgCl_2(BL)_n$  previamente formado, respectivamente. El aducto se forma preferiblemente poniendo en contacto el compuesto BL con las cantidades deseadas de aducto  $MgCl_2(ROH)_m$ . Dicho contacto puede efectuarse agitando en medio líquido de hidrocarburo. También es posible añadir el compuesto BL en una fase de vapor y concretamente en un reactor de ciclo continuo como el descrito en la patente WO98/44009. Para el contacto del BL con los aductos  $MgCl_2(ROH)_m$ , especialmente con  $MgCl_2(EtOH)_m$ , ha resultado eficaz, y a veces es preferible, partir de aductos modificados por eliminación parcial del alcohol mediante desalcoholización física (por ejemplo en corriente de nitrógeno caliente) o química. Estos aductos desalcoholizados y su preparación se describen por ejemplo en la patente EP395083.

Todos estos métodos proporcionan aductos sólidos con una morfología sustancialmente esférica, que son especialmente adecuados para preparar componentes catalíticos esféricos destinados a la polimerización de olefinas y en particular al proceso de polimerización en fase gaseosa. La expresión morfología sustancialmente esférica se refiere a partículas cuya relación entre sus ejes mayor y menor es igual o inferior a 1,5 y preferiblemente inferior a 1,3.

Como se ha explicado arriba, aunque el agua puede ser uno de los componentes del aducto es preferible evitar que

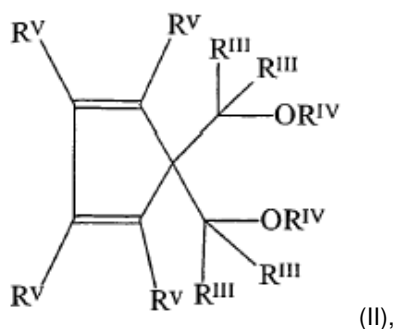
llegue a niveles demasiado altos. Para ello puede resultar útil controlar el contenido de agua de los reactantes. De hecho el  $MgCl_2$  y también ciertos alcoholes ROH son muy higroscópicos y tienden a incorporar agua a su estructura. Como consecuencia, si el contenido de agua de los reactantes es relativamente elevado, los aductos finales pueden llevar una cantidad de agua no deseada, aunque no se haya añadido como componente separado. Los medios para controlar o reducir el contenido de agua en los sólidos son bien conocidos en el estado técnico. Por ejemplo, el contenido de agua en el  $MgCl_2$  se puede rebajar calentándolo en un horno a temperaturas elevadas o haciéndolo reaccionar con un compuesto reactivo con agua. Por ejemplo, se puede usar una corriente de HCl para eliminar agua del  $MgCl_2$ . El agua de los fluidos se puede eliminar mediante varias técnicas, por ejemplo por destilación o permitiendo que los fluidos entren en contacto con sustancias capaces de sustraer agua, tales como los tamices moleculares.

Como se ha mencionado arriba estos aductos se pueden emplear ventajosamente para preparar componentes catalíticos destinados a la polimerización de olefinas. Dichos componentes catalíticos se pueden obtener poniendo en contacto los aductos de la presente invención con compuestos de metal de transición de uno de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica de los elementos (notación nueva). Entre los compuestos de metal de transición se prefieren en particular los compuestos de titanio de fórmula  $Ti(OR^*)_zX_{y-z}$  en que z está comprendido entre 0 e y, y es la valencia del titanio, X es halógeno y  $R^*$  es un radical alquilo de 1-10 átomos de carbono o un grupo  $COR^*$ . Entre ellos se prefieren especialmente los compuestos de titanio con al menos un enlace Ti-halógeno, tales como los tetrahalogenuros o halógeno-alcoholatos de titanio. Los compuestos de titanio concretamente preferidos son  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti(OBu)_4$ ,  $Ti(OBu)Cl_3$ ,  $Ti(OBu)_2Cl_2$ ,  $Ti(OBu)_3Cl$ . El contacto se realiza preferiblemente suspendiendo el aducto en  $TiCl_4$  frío (en general a  $0^\circ C$ ); luego la mezcla resultante se calienta a  $80-130^\circ C$  y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. Después se elimina el exceso de  $TiCl_4$  y se recupera el componente sólido. El tratamiento con  $TiCl_4$  se puede realizar una o más veces. Como se ha dicho arriba, al componente catalítico sólido también se le puede añadir un compuesto dador de electrones estéreomodulador, a fin de hacerlo estéricamente específico. El dador de electrones se puede introducir simultáneamente con la reacción entre el compuesto de metal de transición y el aducto. Como resultado de este contacto el compuesto dador de electrones queda depositado sobre el componente catalítico. Dicho compuesto dador de electrones puede ser igual o distinto del compuesto BL citado arriba y en general se escoge entre ésteres, éteres, aminas y cetonas. Concretamente, tal como se ha mencionado arriba, se han obtenido excelentes resultados con el uso de 1,3-diéteres de la fórmula (I)



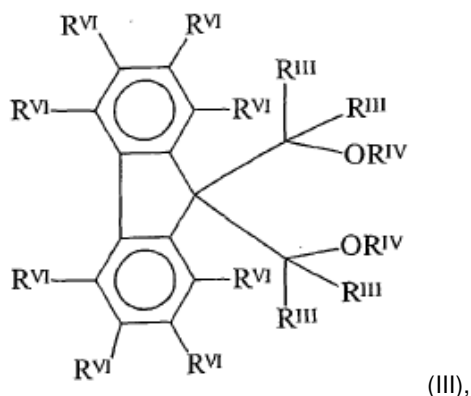
Como ejemplos específicos de éteres utilizables ventajosamente cabe mencionar: 2-(2-etilhexil)1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-cumil-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-feniletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-fluorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-decahidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(p-terc-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dietoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dietoxipropano, 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-metilciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-feniletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-ciclohexiletíl)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-etilhexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-metilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibencil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-iso-propil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-bencil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetoxipropano.

Asimismo se prefieren especialmente los 1,3-diéteres de la fórmula (II)



donde los radicales  $R^V$  tienen el significado indicado arriba y los radicales  $R^{III}$  y  $R^V$ , iguales o distintos entre sí, se escogen del grupo formado por hidrógeno; halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo  $C_1-C_{20}$  lineales o ramificados; cicloalquilo  $C_3-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{20}$ , alquilarilo  $C_7-C_{20}$  y aralquilo  $C_7-C_{20}$ , y dos o más radicales  $R^V$  pueden estar unidos entre sí formando estructuras cíclicas condensadas saturadas o insaturadas, opcionalmente sustituidas con radicales  $R^{IV}$  elegidos del grupo formado por halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo  $C_1-C_{20}$  lineales o ramificados; cicloalquilo  $C_3-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{20}$ , alquilarilo  $C_7-C_{20}$  y aralquilo  $C_7-C_{20}$ , de modo que dichos radicales  $R^V$  y  $R^V$  pueden llevar opcionalmente uno o más heteroátomos sustituyendo átomos de carbono o hidrógeno o ambos.

En los 1,3-diéteres de las fórmulas (I) y (II) todos los radicales  $R^{III}$  son preferiblemente hidrógeno y todos los radicales  $R^V$  metilo. Además se prefieren especialmente los 1,3-diéteres de la fórmula (II) en que uno o más radicales  $R^V$  están unidos entre sí formando una o más estructuras cíclicas condensadas, preferiblemente bencénicas, sustituidas opcionalmente con radicales  $R^VI$ . Se prefieren especialmente los compuestos de fórmula (III):



en la cual los radicales  $R^VI$ , iguales o distintos, son hidrógeno; halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo  $C_1-C_{20}$  lineales o ramificados; cicloalquilo  $C_3-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{20}$ , alquilarilo  $C_7-C_{20}$  y aralquilo  $C_7-C_{20}$  que llevan opcionalmente uno o más heteroátomos escogidos del grupo formado por N, O, S, P, Si y halógenos, en particular Cl y F, como sustituyentes de átomos de carbono o hidrógeno o ambos. Los radicales  $R^{III}$  y  $R^V$  tienen el significado definido arriba en la fórmula (II). Como ejemplos específicos de compuestos comprendidos en las fórmulas (II) y (III) cabe citar: 1,1-bis(metoximetil)-ciclopentadieno; 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno; 1,1-bis(metoxi-metil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadieno; 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadieno; 1,1-bis(metoximetil)-3,4-diciclopentilciclopentadieno; 1,1-bis(metoximetil)indeno; 1,1-bis(metoximetil)-2,3-dimetilindeno; 1,1-bis(metoxi-metil)-4,5,6,7-tetrahidroindeno; 1,1-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindeno; 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-3,6-dimetilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-4-fenilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-4-fenil-2-metilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-4-ciclohexilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-7-(3,3,3-trifluoropropil)indeno; 1,1-bis(metoximetil)-7-trimetilsililindeno; 1,1-bis(metoximetil)-7-trifluorometilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetrahidroindeno; 1,1-bis(metoximetil)-7-metilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclopentilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-7-isopropilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclohexilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-7-terc-butilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-7-terc-butil-2-metilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-7-fenilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-2-fenilindeno; 1,1-bis(metoximetil)-1H-benzo[e]indeno; 1,1-bis(metoximetil)-1H-2-metilbenzo[e]indeno; 9,9-bis(metoximetil)fluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-2,3-benzofluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-dibenzofluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-1,8-difluorofluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4-tetrahidrofluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4,5,6,7,5-octahidrofluoreno; 9,9-bis(metoximetil)-4-terc-butil-fluoreno.

Los componentes catalíticos obtenidos con el uso de estos diéteres han mostrado efectivamente excelentes propiedades en cuanto a actividad, estereoespecificidad y estabilidad morfológica durante la polimerización, incluso si se habían obtenido poniendo en contacto el compuesto de titanio y el 1,3-diéter con aductos de Lewis derivados

de los aductos originales  $MgCl_2(EtOH)_m$  – donde  $m$  varía de 0,15 hasta 1,7 – obtenidos a su vez por desalcoholización parcial de aductos con mayor contenido de alcohol. Aunque no queremos ceñirnos a ninguna interpretación teórica, se cree que la presencia del compuesto BL en el aducto de la presente invención, posiblemente desalcoholizado en parte, actúa de manera que hace más efectiva la interacción del compuesto dador de electrones con los demás integrantes del componente catalítico.

También son dadores adecuados de electrones los ésteres de alquilo y de arilo de ácidos mono o policarboxílicos, como por ejemplo los ésteres de los ácidos benzoico, ftálico, malónico, glutárico y succínico, preferiblemente. Como ejemplos específicos de dichos ésteres cabe mencionar ftalato de *n*-butilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-*n*-octilo, 2,2-diisopropilsuccinato de dietilo, 2,2-diciclohexilsuccinato de dietilo, benzoato de etilo y *p*-etoxibenzoato de etilo.

En general el compuesto dador de electrones se halla presente en relaciones molares comprendidas entre 1:4 y 1:20 respecto al magnesio.

Preferiblemente las partículas de los componentes catalíticos sólidos tienen una morfología prácticamente esférica y un diámetro medio comprendido entre 5 y 150  $\mu m$ . La expresión “morfología prácticamente esférica” se refiere a partículas con una relación entre sus ejes mayor y menor igual o inferior a 1,5 y preferiblemente inferior a 1,3.

Los componentes catalíticos sólidos según la presente invención poseen un área superficial (determinada por el método B.E.T.) comprendida en general entre 10 y 500  $m^2/g$ , preferiblemente entre 20 y 350  $m^2/g$ , y una porosidad total (determinada por el método B.E.T.) mayor que 0,15  $cm^3/g$ , preferiblemente entre 0,2 y 0,6  $cm^3/g$ .

Los componentes catalíticos de la presente invención forman catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas  $CH_2=CHR^a$ , donde  $R^a$  es hidrógeno o un radical hidrocarbonado de 1-12 átomos de carbono, por reacción o contacto con compuestos orgánicos de Al, en particular con compuestos de alquil-Al. El compuesto de alquil-Al se escoge preferiblemente entre compuestos de trialquilaluminio tales como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, tri-*n*-hexilaluminio, tri-*n*-octilaluminio. También se pueden usar halogenuros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como  $AlEt_2Cl$  y  $Al_2Et_3Cl_3$ , opcionalmente mezclados con dichos compuestos de trialquilaluminio.

La relación Al/Ti es mayor que 1 y en general está comprendida entre 20 y 800.

En el caso de polimerización estéreo-regular de  $\alpha$ -olefinas, como por ejemplo propileno y 1-buteno, para preparar los catalizadores arriba revelados se puede usar un compuesto dador de electrones (dador externo) que puede ser igual o distinto del compuesto usado como dador interno. Cuando el dador interno es un éster de un ácido policarboxílico, en particular un ftalato, el dador externo se escoge preferiblemente entre los compuestos de silano que contengan al menos un enlace Si-OR, según la fórmula  $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$  – en la cual  $a$  y  $b$  son números enteros de 0 a 2,  $c$  es un número entero de 1 a 3 y la suma ( $a+b+c$ ) es 4;  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo de 1-18 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los compuestos de silicona en que  $a$  es 1,  $b$  es 1,  $c$  es 2, al menos uno de los radicales  $R^1$  y  $R^2$  está escogido entre grupos alquilo, cicloalquilo o arilo ramificados de 3-10 átomos de carbono y  $R^3$  es un grupo alquilo, en particular metilo. Como ejemplos de estos compuestos de silicona preferidos cabe citar metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-*t*-butildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano.

Los 1,3-diéteres que tienen la fórmula descrita anteriormente se puede usar como dadores externos. Sin embargo, en caso de usarlos como dadores internos puede evitarse el empleo de un dador externo, pues entonces la estéreo-especificidad del catalizador ya es suficientemente alta.

Como se ha indicado anteriormente, los componentes de la presente invención y los catalizadores obtenidos a partir de ellos pueden usarse en los procesos de (co)polimerización de olefinas de fórmula  $CH_2=CHR^a$ , en la cual  $R^a$  es hidrógeno o un radical hidrocarbonado de 1-12 átomos de carbono.

Los catalizadores de la presente invención se pueden emplear en cualquiera de los procesos de polimerización de olefinas conocidos del estado técnico. Por ejemplo, se pueden usar para polimerizar en suspensión, empleando un disolvente inerte de hidrocarburo como diluyente, o en masa, empleando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como medio de reacción. También se pueden utilizar en un proceso de polimerización en fase gaseosa que se lleve a cabo en uno o más rectores de lecho fluido o agitado mecánicamente.

En general la polimerización se realiza a una temperatura de 20 a 120°C, preferiblemente de 40 a 80°C. Cuando se efectúa en fase gaseosa, la presión de trabajo está comprendida generalmente entre 0,1 y 10 MPa, preferiblemente entre 1 y 5 MPa. En la polimerización en masa la presión de trabajo está comprendida usualmente entre 1 y 6 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 4 MPa.

Los catalizadores de la presente invención son muy útiles para producir una amplia gama de productos poliolefínicos. Como ejemplos concretos de los polímeros olefínicos que pueden fabricarse cabe citar: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, con una densidad mayor de 0,940  $g/cm^3$ ), incluyendo homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas de 3-12 átomos de carbono; polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, con una densidad menor de 0,940  $g/cm^3$ ) y de muy baja y ultra-baja densidad (VLDPE y ULDPE, con una densidad

menor de 0,920 g/cm<sup>3</sup> hasta 0,880 g/cm<sup>3</sup>) formados por copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas de 3-12 átomos de carbono y una proporción molar de unidades derivadas de etileno superior al 80%; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas, con un contenido de unidades derivadas de propileno superior al 85% en peso; copolímeros de propileno y 1-buteno con un contenido de unidades derivadas de 1-buteno comprendido entre 1 y 40% en peso; copolímeros heterofásicos que contienen una matriz cristalina de polipropileno y una fase amorfa constituida por copolímeros de propileno con etileno y/u otras alfa-olefinas.

Se ofrecen los siguientes ejemplos a título ilustrativo.

## CARACTERIZACIÓN

### Determinación del contenido de alcohol

El contenido de etanol y de ROH se determina por análisis CG.

### Determinación de I.X.

Se disolvieron 2,5 g de polímero en 250 ml de o-xileno agitando a 135°C durante 30 minutos, luego se enfrió la solución a 25°C y 30 minutos después se separó por filtración el polímero insoluble. La solución resultante se evaporó en corriente de nitrógeno y el residuo se secó y se pesó para determinar el porcentaje de polímero soluble; luego por diferencia se calculó la fracción insoluble en xileno (en %).

## EJEMPLOS

### **Procedimiento general para preparar aductos MgCl<sub>2</sub>·(EtOH)<sub>m</sub>**

Se preparó una cantidad inicial de MgCl<sub>2</sub>·2,8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH microesferoidal según el método descrito en el ejemplo 2 de la patente US 4,399,054, pero trabajando a 3.000 rpm en vez de 10.000. Cada uno de los aductos MgCl<sub>2</sub>·(EtOH)<sub>m</sub> indicados en la tabla 1 y usados para obtener los aductos de la presente invención se preparó luego sometiendo a desalcoholización térmica un alícuota del aducto microesferoidal MgCl<sub>2</sub>·2,8C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH inicial. La desalcoholización térmica se llevó a cabo aumentando la temperatura desde 30 hasta 130°C y operando en corriente de nitrógeno, hasta alcanzar el valor especificado de "m" indicado en la tabla 1.

### **Preparación general de MgCl<sub>2</sub>·(EtOH)<sub>m</sub>(BL)<sub>n</sub>**

En un reactor de vidrio de 5 l purgado con nitrógeno, provisto de agitador mecánico y termómetro, se introdujeron 3600 ml de hexano anhidro a la temperatura ambiente. Se agregaron, agitando, 180 g de aducto microesferoidal MgCl<sub>2</sub>(ROH)<sub>m</sub> preparado según el procedimiento general indicado arriba. Se añadió lentamente a la suspensión, a temperatura ambiente, cierta cantidad de la base de Lewis elegida (no usada en los ejemplos comparativos 13-16), disuelta en 300 cm<sup>3</sup> de hexano, agitando durante 30 minutos. En la tabla 1 la cantidad de base de Lewis figura como relación molar Mg/BL. La suspensión se calentó en 30 minutos a una temperatura concreta (véase tabla 1) y se hizo reaccionar en agitación durante 3 horas. Terminado el tiempo de reacción se dejó sedimentar el aducto sólido y el líquido sobrenadante se extrajo por sifón. Por último el aducto MgCl<sub>2</sub>·(ROH)<sub>m</sub>(BL)<sub>n</sub> se lavó dos veces con hexano y se secó al vacío a 40°C.

### **Preparación del componente catalítico sólido. Procedimiento A.**

En un reactor de vidrio de 2 l, de cuatro bocas, provisto de agitador mecánico y termómetro, purgado con nitrógeno, se introdujeron 1500 ml de TiCl<sub>4</sub> y se enfriaron a 0°C. Se añadieron, agitando, 60 g del aducto microesferoidal preparado arriba. Luego se agregó a la suspensión una cantidad de ftalato de diisobutilo correspondiente a 0,125 moles por mol de Mg. La temperatura se incrementó hasta 100°C y se mantuvo durante 120 minutos. Después se paró la agitación, se dejó sedimentar el producto sólido a 100°C durante 15 minutos y el líquido sobrenadante se extrajo por sifón.

Se añadieron de nuevo 1500 ml de TiCl<sub>4</sub> fresco al producto sólido. La mezcla se hizo reaccionar a 120°C durante 60 minutos y luego se paró la agitación. El producto sólido se dejó sedimentar a 120°C durante 15 minutos y el líquido sobrenadante se extrajo por sifón. El sólido se lavó con hexano tres veces a 50°C, tres veces más a la temperatura ambiente y por último se secó al vacío a 40°C.

### **Preparación del componente catalítico sólido. Procedimiento B.**

En un reactor de vidrio de 2 l, de cuatro bocas, provisto de agitador mecánico y termómetro, purgado con nitrógeno, se introdujeron 1500 ml de TiCl<sub>4</sub> y se enfriaron a 0°C. Se añadieron, agitando, 75 g del aducto microesferoidal preparado arriba. Luego se agregó a la suspensión una cantidad de 9,9-bis(metoximetil)fluoreno correspondiente a 0,200 moles por mol de Mg. La temperatura se incrementó hasta 100°C y se mantuvo durante 60 minutos. Después

se detuvo la agitación, se dejó sedimentar el producto sólido a 65°C durante 15 minutos y el líquido sobrenadante se extrajo por sifón.

- 5 Luego se añadieron 1500 ml de  $\text{TiCl}_4$  fresco al producto sólido. La mezcla se hizo reaccionar a 110°C durante 30 minutos, después se paró la agitación y el reactor se enfrió a 65°C; el producto sólido se dejó sedimentar a 65°C durante 15 minutos y el líquido sobrenadante se extrajo por sifón. Se añadieron de nuevo 1500 ml de  $\text{TiCl}_4$  fresco al producto sólido. La mezcla se hizo reaccionar a 110°C durante 30 minutos, luego se paró la agitación y el reactor se enfrió a 65°C, el producto sólido se dejó sedimentar a 65°C durante 15 minutos y el líquido sobrenadante se extrajo por sifón. El sólido se lavó con hexano tres veces a 50°C, tres veces más a la temperatura ambiente y por último se secó al vacío a 40°C.
- 10

**Procedimiento general de polimerización de propileno para el componente catalítico sólido obtenido del procedimiento general A**

- 15 En un autoclave de 4 litros purgado con corriente de nitrógeno a 70°C durante dos horas se introdujeron 75 ml de hexano anhidro que contenía 760 mg de  $\text{AlEt}_3$ , 63 mg de ciclohexilmetildimetoxisilano y 10 mg de componente catalítico sólido en un flujo de propileno a 30°C. Se cerró el autoclave, se añadió 1,5 N1 de hidrógeno y luego, agitando, se introdujeron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se subió a 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Se eliminó el propileno no reaccionado, el polímero se recogió y se secó a 70°C al vacío durante tres horas y después se pesó y se analizó para determinar los restos de Mg a fin de calcular la actividad del catalizador.
- 20

**Procedimiento general de polimerización de propileno para el componente catalítico sólido obtenido del procedimiento general B**

- 25 En un autoclave de 4 litros purgado con corriente de nitrógeno a 70°C durante dos horas se introdujeron 75 ml de hexano anhidro que contenía 600 mg de  $\text{AlEt}_3$  y 6 mg de componente catalítico sólido en un flujo de propileno a 30°C. Se cerró el autoclave, se añadió 1,0 N1 de hidrógeno y luego, agitando, se introdujeron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se subió a 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Se eliminó el propileno no reaccionado, el polímero se recogió y se secó a 70°C al vacío durante tres horas y luego se pesó y se analizó para determinar los restos de Mg a fin de calcular la actividad del catalizador.
- 30

**Ejemplos 1-12 y ejemplos comparativos 13-16**

- 35 Preparación de aductos  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{EtOH}_m(\text{BL})_n$

Todos los aductos se prepararon según el procedimiento general descrito arriba.

**Ejemplos 17-31 y ejemplos comparativos 32-38**

- 40 Preparación del catalizador

Cada catalizador se preparó según el procedimiento general A o B, tal como está indicado en la tabla 2.

- 45 Polimerización

Según su procedimiento de preparación cada catalizador se probó luego en el ensayo de polimerización A o B descrito arriba. Los resultados se muestran en la tabla 2.



Tabla 1

Ej.	MgCl <sub>2</sub> ·(ROH) <sub>m</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>p</sub>		Condiciones de síntesis			Análisis del soporte				
	<i>m</i>	<i>p</i>	BL	Mg/BL (mol/mol)	<i>T</i> (°C)	Mg (% e.p.)	BL (% e.p.)	EtOH (% e.p.)	BL/Mg (% e.p.)	EtOH/Mg (% e.p.)
1	1,2	0,15	DIPS	1,25	58	14,0	8,3	30,9	0,1	1,2
2	1,2	0,15	AE	1,25	58	15,3	5,8	33,4	0,1	1,1
3	1,2	0,15	AE	0,90	25	15,4	5,7	33,8	0,1	1,1
4	1,2	0,15	Acetona	2,50	25	15,2	4,4	31,5	0,1	1,1
5	0,7	0,16	THF	0,77	58	12,7	37,1	14,9	1,0	0,6
6	0,7	0,16	THF	2,50	50	16,9	15,7	21,0	0,3	0,6
7	0,7	0,16	THF	1,25	58	13,6	29,5	17,3	0,7	0,7
8	1,2	0,15	THF	1,25	58	13,1	22,9	27,7	0,6	1,1
9	1,8	0,14	THF	1,25	58	12,0	16,4	41,0	0,5	1,8
10	1,2	0,15	THF	1,25	50	13,8	17,8	29,2	0,4	1,1
11	1,8	0,14	THF	2,50	58	12,9	4,3	43,9	0,1	1,8
12	2,2	0,15	THF	1,25	58	10,9	17,3	45,9	0,5	2,2
13*	0,7	0,16	-	-	-	18,8	-	24,0	-	0,7
14*	1,2	0,15	-	-	-	16,0	-	35,5	-	1,2
15*	1,8	0,14	-	-	-	13,6	-	45,2	-	1,8
16*	2,2	0,15	-	-	-	12,3	-	50,6	-	2,2

(\*) = ejemplo comparativo  
DIPS = dietil 2,3-diisopropilsuccinato  
AE = acetato de etilo  
THF = tetrahidrofurano

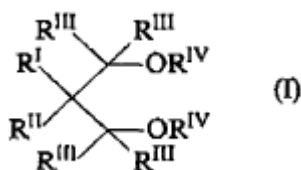
Tabla 2

Ej.	Síntesis del catalizador		Composición del catalizador				Rendimientos del catalizador		
	Aducto del ej.	Procedimiento preparativo	Ti (% e.p.)	Mg (% e.p.)	Cl (% e.p.)	I.D. (% e.p.)	Rendto. (kg <sub>pol</sub> /g <sub>cat</sub> )	I.X. (% e.p.)	BDP (g/cm <sup>3</sup> )
17	1	A	3,6	17,8	61,4	5,0	23,0	97,2	0,432
18	2	B	3,8	16,8	60,0	8,4	32,0	84,8	0,409
19	3	A	2,8	19,5	65,0	8,4	37,0	96,9	0,420
20	4	A	2,8	19,9	67,7	7,6	38,0	97	0,392
21	5	A	2,6	18,9	64,3	10,3	59,1	97,8	0,431
22	6	A	4,3	17,8	64,2	2,7	17,3	97,0	0,409
23	7	A	2,7	15,7	54,0	15,1	32,0	97,4	0,451
24	8	A	3,2	19,6	65,0	6,7	65,3	98,4	0,348
25	9	A	2,9	16,8	56,8	12,6	56,1	97,9	0,450
26	6	B	1,6	16,4	53,0	7,3	9,3	94,3	-
27	7	B	2,4	19,3	63,6	7,4	55,2	96,9	0,442
28	10	B	3,7	15,8	55,2	10,6	49,5	92,7	0,410
29	8	B	3,8	15,2	54,4	11,7	66,1	95,6	0,379
30	9	B	4,1	15,0	53,3	16,1	107,2	97,8	0,445
31	12	B	4,3	14,4	52,7	18,1	107,6	97,6	0,382
32*	13	A	3,3	56,7	55,1	14,8	10,3	93,2	-
33*	14	A	2,4	20,6	66,1	5,3	25,1	95,8	0,357
34*	15	A	3,2	18,7	63,9	9,9	41,6	97,5	0,436
35*	13	B	2,2	18,9	61,5	3,8	6,4	75,3	-
36*	14	B	6,0	16,4	61,7	11,7	24,1	73,0	-
37*	15	B	5,3	15,6	58,2	7,2	62,3	92,5	0,408
38*	16	B	4,9	15,4	59,2	10,6	88,9	96,0	0,403

(\*) ejemplo comparativo

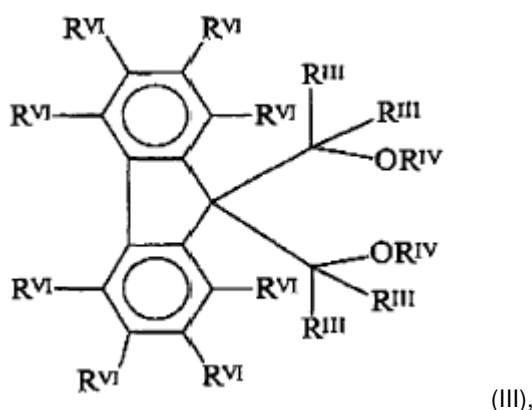
## REIVINDICACIONES

- 5 1. Aducto sólido de Lewis que incluye  $MgCl_2$ , una base de Lewis (BL) perteneciente a los éteres, alquilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C10, cetonas o silanos y un alcohol ROH, en el cual R es un grupo hidrocarbonado C1-C15 opcionalmente sustituido con grupos que llevan heteroátomos y los compuestos están en relaciones molares entre sí definidas por la siguiente fórmula  $MgCl_2(ROH)_m(BL)_n$ , en el cual m varía de 0,05 hasta 6 y n desde 0,08 hasta 6.
- 10 2. El aducto sólido según la reivindicación 1, en el cual la BL se escoge entre éteres, alquilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C10 o cetonas.
3. El aducto sólido según la reivindicación 2, en el cual la BL se elige entre alquilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C10 o éteres.
- 15 4. El aducto sólido según la reivindicación 3, en el cual los éteres son éteres alifáticos C2-C20.
5. El aducto sólido según la reivindicación 4, en el cual los éteres son éteres cíclicos de 3-5 átomos de carbono.
- 20 6. El aducto sólido según la reivindicación 5, en el cual el éter es tetrahidrofurano.
7. El aducto sólido según la reivindicación 1, en el cual los grupos R son de hidrocarburo saturado C1-C10.
8. El aducto sólido según la reivindicación 7, en el cual los grupos R son metilo, etilo y grupos alquilo C3-C8.
- 25 9. El aducto sólido según la reivindicación 1, en el cual el alcohol ROH es etanol.
10. El aducto sólido según la reivindicación 1, en el cual m varía de 0,1 hasta 4,5 y n de 0,07 hasta 3.
- 30 11. El aducto sólido según la reivindicación 1, en el cual m varía de 0,5 hasta 4 y n de 0,1 hasta 2,5.
12. El aducto sólido de Lewis según la reivindicación 1, que también contiene agua en una relación molar definida por la fórmula  $MgCl_2(ROH)_m(BL)_n(H_2O)_p$ , en la cual el índice p varía de 0,01 hasta 0,6.
- 35 13. Proceso para preparar el aducto sólido de Lewis según la reivindicación 1 que consiste en (i) poner en contacto  $MgCl_2$ , ROH y BL, opcionalmente en presencia de un diluyente líquido inerte, (ii) calentar el sistema hasta la temperatura de fusión de la mezcla y mantener dichas condiciones hasta obtener un aducto totalmente fundido y (iii) enfriar rápidamente el aducto fundido para solidificarlo.
- 40 14. Proceso para preparar el aducto sólido de Lewis según la reivindicación 1 que consiste en poner en contacto el compuesto BL con un aducto sólido  $MgCl_2(ROH)_m$  preconformado, en el cual R y m tienen los mismos significados indicados en la reivindicación 1.
- 45 15. El proceso según la reivindicación 14, en el cual el aducto  $MgCl_2(ROH)_m$  se deriva de un aducto inicial en que parte del alcohol se ha eliminado por desalcoholización física o química.
- 50 16. El proceso según la reivindicación 14, en el cual el compuesto BL está en fase vapor.
17. El proceso según la reivindicación 15, en el cual m varía de 0,15 hasta 1,7.
- 55 18. Componente catalítico obtenido al poner en contacto un aducto sólido según cualquiera de las reivindicaciones 1-18 con compuestos de metales de transición pertenecientes a uno de los grupos 4 a 6 de la tabla periódica de los elementos (notación nueva).
19. El componente catalítico según la reivindicación 18, en el cual el compuesto de metal de transición se elige entre compuestos de titanio de fórmula  $Ti(OR^*)_zX_{y-z}$  donde z está comprendido entre 0 e y; y es la valencia de titanio; X es halógeno y  $R^*$  es un radical alquilo de 1-10 átomos de carbono o un grupo  $COR^*$ .
- 60 20. El componente catalítico según la reivindicación 19, en el cual el compuesto de metal de transición se elige entre  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti(OBu)_4$ ,  $Ti(OBu)Cl_3$ ,  $Ti(OBu)_2Cl_2$ ,  $Ti(OBu)_3Cl$ .
21. El componente catalítico según la reivindicación 18, que además contiene un dador de electrones escogido entre ésteres, éteres, aminas y cetonas.
- 65 22. El componente catalítico según la reivindicación 21, en el cual el dador de electrones se selecciona entre los 1,3-dióxidos de la fórmula (I)



donde  $R^I$  y  $R^{II}$  son iguales o distintos y representan hidrógeno grupos de hidrocarburo C1-C18 lineales o ramificados que también pueden formar una o más estructuras cíclicas; los grupos  $R^{III}$ , iguales o distintos entre sí, son hidrógeno o grupos de hidrocarburo C1-C18; los grupos  $R^{IV}$ , iguales o distintos entre sí, tienen el mismo significado que  $R^{III}$ , exceptuando que no pueden ser hidrógeno; cada uno de los grupos  $R^I$  a  $R^{IV}$  puede llevar heteroátomos elegidos entre halógenos, N, O, S y Si.

23. El componente catalítico según la reivindicación 22, en el cual el dador de electrones se selecciona entre los 1,3-diéteres de la fórmula (III)



- en la cual los radicales  $R^{VI}$ , iguales o distintos, son hidrógeno, halógenos, preferiblemente Cl y F; radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; radicales cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> que llevan opcionalmente uno o más heteroátomos elegidos del grupo formado por N, O, S, P, Si y halógenos, en particular Cl y F, como sustituyentes de átomos de carbono o hidrógeno o ambos; los radicales  $R^{III}$  y  $R^{IV}$  son tal como se han definido en la reivindicación 23.

24. El sistema catalítico para polimerizar alfa-olefinas  $CH_2=CHR^a$ , donde  $R^a$  es hidrógeno o un radical de hidrocarburo de 1-12 átomos de carbono, obtenido al poner en contacto un componente catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 18-23 con uno o más compuestos orgánicos de aluminio.

25. El sistema catalítico según la reivindicación 24, que además contiene un compuesto externo dador de electrones.

26. Proceso para polimerizar olefinas, que se lleva a cabo en presencia de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 24-25.