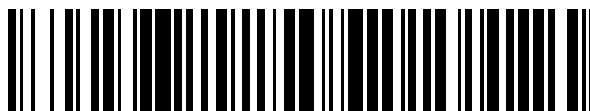


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 420 879**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2003 E 03767757 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 1572756**

54 Título: **Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

18.12.2002 EP 02080616

20.12.2002 US 435195 P

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

27.08.2013

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)

Via Soperga 14/A

20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

BRITA, DIEGO;

COLLINA, GIANNI;

MORINI, GIAMPIERO y

VITALE, GIANNI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 420 879 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

Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas

5 La presente invención se refiere a componentes catalizadores para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que presenta 1 a 12 átomos de carbono. En particular, la presente invención se refiere a componentes catalizadores que comprenden Mg, Ti, halógeno y un compuesto donador de electrones en proporciones molares especificadas. Estos componentes catalizadores, al convertirse en un catalizador, resultan particularmente adecuados para la preparación de copolímeros de etileno con olefinas- α debido a su capacidad de distribuir homogéneamente las olefinas- α a lo largo de la cadena polimérica y entre las diversas cadenas de polímero.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, otro objetivo de la presente invención es la utilización de dichos catalizadores en un procedimiento de copolimerización de olefinas con el fin de producir copolímeros de etileno/olefina- α .

El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) es una de las familias de productos más importantes en el campo de las poliolefinas. La familia comprende copolímeros de etileno/olefina- α que contienen una cantidad de unidades derivadoras de olefina- α , de manera que proporciona productos con una densidad comprendida en el intervalo de entre 0,925 y 0,88. Debido a sus características, dichos copolímeros encuentran aplicación en muchos sectores y en particular en el campo del envasado y empaquetamiento de productos, en el que, por ejemplo, la utilización de películas extensibles basadas en LLDPE constituye una aplicación de importancia comercial significativa. El LLDPE es producido comercialmente con procedimientos en fase líquida (en solución o en suspensión) o mediante el procedimiento más económico en fase gaseosa. Ambos tipos de procedimiento implican la utilización generalizada de catalizadores Ziegler-Natta soportados en MgCl_2 que se forman generalmente mediante la reacción de un componente catalizador sólido, en el que un compuesto de titanio se soporta sobre un haluro de magnesio, con un activador adecuado, habitualmente un compuesto de alquil-aluminio.

En referencia a la preparación de LLDPE, dichos catalizadores resultan necesarios para mostrar una buena distribución de comonómeros convenientemente asociada a buenos rendimientos.

La distribución homogénea del comonómero (olefina- α) en las cadenas de polímero y entre ellas resulta muy importante. De hecho, un comonómero distribuido aleatoria o alternativamente a lo largo de la cadena de polímero y, simultáneamente, fracciones de polímero con un contenido medio similar de comonómero (distribución estrecha de la composición) permite conseguir copolímeros de etileno de alta calidad. Estos últimos habitualmente combinan, simultáneamente, una densidad suficientemente menor respecto al HDPE y un contenido bajo de fracciones de polímero solubles en solventes hidrocarburo como hexano o xileno, los cuales empeoran determinadas propiedades de dichos copolímeros.

En vista de lo anteriormente expuesto, resultaría muy importante para los catalizadores que deben utilizarse en la preparación de LLDPE que mostrasen una buena capacidad de distribuir homogéneamente el comonómero tal como se ha explicado anteriormente. Debido a que los catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos anteriormente indicados no resultan particularmente satisfactorios para ello, el esfuerzo general es intentar mejorar dicha característica mediante la utilización de los denominados compuestos donadores de electrones.

La patente US nº 4.124.532 da a conocer componentes catalizadores para la polimerización de olefinas obtenidas mediante complejos metálicos de fórmula $\text{Mg}_m\text{TiCl}_{2m}\text{Y-nE}$, en la que Y es un átomo o grupo de átomos que satisface la valencia de Ti y E es un compuesto donador de electrones. Son ejemplos específicos de dichos complejos, por ejemplo, los obtenidos mediante la reacción de TiCl_3 con MgCl_2 y donadores de electrones tales como acetato de etilo, etanol o tetrahidrofurano. En dicho documento, estos componentes catalizadores no han sido utilizados para la copolimerización de olefinas sino únicamente en el procedimiento de homopolimerización. Además, de los resultados numéricos informados puede verse que las actividades específicas ($\text{KgPE/gcat}\cdot\text{atm}\cdot\text{h}$) son muy bajas.

En la patente EP nº 004647 se da a conocer un componente catalizador para la preparación de copolímeros de etileno bajo condiciones de polimerización en fase gaseosa, que comprende un precursor de fórmula $\text{Mg}_m\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_p\text{DE}_q$, en la que m está comprendido entre 0,1 y 56, n es 0, 1 ó 2, p está comprendido entre 2 y 116 y q está comprendido entre 2 y 85. Preferentemente m está comprendido entre 1,5 y 5, q está comprendido entre 4 y 11 y DE preferentemente se selecciona de entre ésteres, éteres y cetonas. Las actividades no son particularmente elevadas y resulta necesario el soporte sobre sílice para proporcionar las características morfológicas necesarias al catalizador para su operatividad en fase gaseosa.

La patente EP nº 661 301 da a conocer un sistema de catalizadores del tipo Ziegler-Natta adecuado para producir copolímeros de etileno que presentan un contenido reducido de hexano, que comprende: (a) un componente de

organoaluminio y (b) un componente tricloruro de titanio que ha sido preparado mediante reducción de tetracloruro de titanio con un metal que presenta un potencial reductor superior a -1,5 V.

5 La patente EP nº 416 928 da a conocer un sistema de catalizadores de polimerización de olefinas del que el procatalizador comprende un portador sólido con un compuesto de magnesio, un compuesto donador de electrones y tricloruro de monociclopentadienil-titanio sobre su superficie.

10 La patente US nº 4.336.360 da a conocer un procedimiento para la polimerización estereoregular de olefinas- α que se lleva a cabo en presencia de catalizadores altamente activos y estereoespecíficos. Los catalizadores se obtienen poniendo en contacto un compuesto halogenado de Ti con un compuesto donador de electrones con un soporte que comprende un bihaluro de Mg o Mn en un estado activado. En los catalizadores, la proporción entre el compuesto de Ti y el éster es inferior a 0,3 (g átomos de Ti/g moles de éster).

15 La patente EP nº 389 173 da a conocer un procedimiento para la preparación de una composición de procatalizador sólida de un sistema de catalizadores destinado a la polimerización de olefinas, en el que el haluro de magnesio se disuelve y/o se combina con un donador de electrones y se trata con un compuesto de metal de transición.

20 La patente US nº 5.055.535 da a conocer un procedimiento para la preparación de un polietileno lineal que comprende en fase gaseosa en presencia de un componente catalítico que contiene por lo menos un metal de transición, magnesio, un halógeno, un cocatalizador que comprende un compuesto de alquil-aluminio y un monoéter.

25 Por lo tanto, existe la necesidad de un catalizador que presente la capacidad de producir una distribución homogénea de comonomero, una elevada actividad de polimerización y preferentemente que resulte adecuado para la polimerización en fase gaseosa.

30 El solicitante ahora ha encontrado un componente catalizador para la polimerización de olefinas, y en particular para la preparación de LLDPE, que comprende Mg, Ti, halógeno y un compuesto donador de electrones (DE) perteneciente al grupo de éteres, alquil-ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos C_1-C_{20} , aminas, cetonas o nitrilos, caracterizado porque la proporción molar Mg/Ti es superior a 5 y la proporción molar DE/Ti es superior a 3,5 y los átomos de titanio se derivan de tetrahaluros de titanio o de los compuestos de fórmula $TiX_n(OR^1)_{4-n}$, en la que $0 \leq n \leq 3$, X es halógeno y R^1 es un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} .

35 Los compuestos donadores de electrones anteriormente indicados también pueden utilizarse mezclados entre sí o con diferentes compuestos donadores de electrones, tales como alcoholes y anhídridos. Sin embargo, con el fin de calcular la proporción DE/Ti, únicamente debe considerarse un DE perteneciente al grupo de éteres, ésteres, aminas, cetonas y nitrilos.

40 Preferentemente, el compuesto DE se selecciona de entre éteres o ésteres. Los éteres preferentes son los éteres alifáticos C_2-C_{20} y en particular éteres cíclicos que preferentemente presentan 3 a 5 átomos de carbono, éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y dioxano. Son ésteres los ésteres de alquilo C_1-C_{20} , preferentemente ácidos carboxílicos alifáticos C_1-C_{10} y en particular ésteres de alquilo C_1-C_4 de ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como acetato de etilo y formiato de metilo.

45 La proporción molar DE/Ti preferentemente es de entre 3,7 y 40, más preferentemente de entre 4 y 40, y especialmente de entre 4,5 y 30. Además, los intervalos de entre 5 y 20 y en particular el intervalo de entre 6 y 15 resultan especialmente preferentes.

50 La proporción molar Mg/Ti preferentemente se encuentra comprendida entre 7 y 120, preferentemente entre 10 y 110 y más particularmente entre 15 y 100.

55 En una realización particular de la presente invención, el componente catalizador comprende, además del compuesto donador de electrones (DE), un compuesto de Ti y un dihaluro de magnesio en cantidades suficientes para satisfacer las proporciones molares anteriormente dadas a conocer. Los compuestos de titanio son los tetrahaluros o los compuestos de fórmula $TiX_n(OR^1)_{4-n}$, en la que $0 \leq n \leq 3$, X es halógeno, preferentemente cloro, y R^1 es un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} . El tetracloruro de titanio es el compuesto preferente.

60 El dihaluro de magnesio preferentemente es $MgCl_2$ en forma activa, que es ampliamente conocida de la literatura de patentes como soporte para los catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes US nº 4.298.718 y nº 4.495.338 fueron las primeras en describir la utilización de estos compuestos en la catálisis Ziegler-Natta. Es conocido de dichas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o co-soporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectros de rayos X en los que la línea de difracción más intensa que aparece en la tarjeta de referencia ASTM del espectro del haluro no activo se reduce en intensidad y se ensancha. En los espectros de rayos X de los dihaluros de magnesio preferentes en forma activa,

dicha línea más intensa presenta una intensidad reducida y ha sido sustituida por un halo cuya intensidad máxima se encuentra desplazada hacia ángulos menores a los de la línea más intensa.

Los componentes catalizadores de la invención pueden prepararse según varios métodos. Según uno de dichos métodos, el dicloruro de magnesio en un estado anhidro y la cantidad adecuada de DE se muelen conjuntamente bajo condiciones en las que se produce la activación del dicloruro de magnesio. El producto obtenido de esta manera puede tratarse una o más veces con una cantidad adecuada de $TiCl_4$. Tras este tratamiento se realizan lavados con solventes hidrocarburo hasta la desaparición de los iones cloruro.

El componente catalizador sólido puede prepararse haciendo reaccionar una cantidad adecuada de compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR^1)_{n-y}X_y$, en la que n es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y n, preferentemente $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio derivado de un aducto de fórmula $MgCl_2 \cdot pR^2OH$, en la que p es un número entre 0,1 y 6, preferentemente entre 2 y 4,5, y R^2 es un radical hidrocarburo que presenta entre 1 y 18 átomos de carbono, en presencia de una cantidad adecuada del compuesto DE. El aducto puede prepararse convenientemente en forma esférica mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, operando bajo condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto. A continuación, se refresca rápidamente la emulsión, provocando de esta manera la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Un método particularmente adecuado para la preparación del catalizador según la invención, particularmente adecuado para la polimerización en fase gaseosa, que comprende las etapas siguientes:

- (a) hacer reaccionar un compuesto $MgCl_2 \cdot mR^3OH$, en el que $0,3 \leq m \leq 2,3$ y R^3 es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que presenta entre 1 y 12 átomos de carbono, con un agente desalcoholizante y con el compuesto DE, y
- (b) hacer reaccionar el producto obtenido de (a) con un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR^1)_nX_{y-n}$, en el que n está comprendido entre 0 y 0,5, y es la valencia del titanio, X es halógeno y R es un radical alquilo que presenta entre 2 y 8 átomos de carbono o un grupo COR.

El aducto $MgCl_2 \cdot mR^3OH$ puede prepararse mediante desalcoholación térmica de los aductos $MgCl_2 \cdot pEtOH$, en los que p es igual o mayor que 2 y preferentemente está comprendido entre 2,5 y 4,5. Dichos aductos, en forma esférica, pueden prepararse a partir de aductos fundidos mediante la emulsificación de los mismos en hidrocarburo líquido y su posterior solidificación mediante enfriamiento rápido. Se informa de métodos representativos para la preparación de dichos aductos esféricos en, por ejemplo, las patentes US nº 4.469.648 y nº 4.399.054 y en el documento nº WO98/44009. Otro método utilizable para la esferulización es el enfriamiento mediante pulverización descrito, por ejemplo, en las patentes US nº 5.100.849 y nº 4.829.034. Tal como se ha indicado anteriormente, los aductos obtenidos de esta manera se someten a desalcoholación térmica a temperaturas comprendidas entre 50°C y 150°C hasta reducir el contenido de alcohol hasta valores inferiores a 2,5, y preferentemente comprendido entre 1,7 y 0,3 moles por cada mol de dicloruro de magnesio.

En la etapa (a), el agente desalcoholizante puede ser cualquier agente químico que presente funcionalidades capaces de reaccionar con los grupos OH. Un grupo particularmente preferente de agentes desalcoholizantes es de los compuestos de alquil-aluminio. Resulta particularmente preferente la utilización de los compuestos de trialquil-aluminio, tales como, por ejemplo, trietilaluminio- triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio y tris(2,4,4-trimetilpentil)aluminio. La utilización de trietilaluminio resulta especialmente preferente. También resulta posible utilizar mezclas de compuestos de trialquilaluminio con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$.

Es conocido que los compuestos de alquilaluminio pueden presentar una actividad reductora con respecto a los compuestos de Ti. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, si no se desea dicha actividad, puede añadirse un agente desactivador, por ejemplo O_2 , antes de llevar a cabo la etapa (b) y evitar de esta manera la reducción del compuesto de titanio.

Otro grupo de agentes desalcoholizantes utilizable es el de los compuestos de silicio que contienen halógeno. Entre los ejemplos específicos de dichos compuestos de silicio se incluyen los haluros de silicio que presentan la fórmula $SiX_{4-n}Y_n$, en la que X e Y representan átomos de halógeno, por ejemplo Cl y Br, y n es un número comprendido entre 0 y 3. La utilización de $SiCl_4$ resulta particularmente preferente.

Tal como se ha indicado anteriormente, la etapa (a) comprende además la reacción con el compuesto DE que puede llevarse a cabo según diversas modalidades. Según un procedimiento, la reacción del agente desalcoholizante con el aducto se lleva a cabo en presencia del compuesto DE. Dicho DE puede añadirse a la mezcla de reacción conjuntamente con el agente desalcoholizante o, alternativamente, de manera separada. En el caso de que el DE se añada conjuntamente con el agente desalcoholizante, constituye una realización preferente la preparación de una mezcla separada de los dos componentes que se alimentan sucesivamente a la mezcla de reacción de la etapa (a). Puede añadirse tanto el agente desalcoholizante como el compuesto DE, o ambos, sin modificación o preferentemente diluidos en un portador líquido, tal como, por ejemplo, un hidrocarburo líquido. La etapa de reacción

(a) puede llevarse a cabo en un hidrocarburo líquido a una temperatura de entre -10°C y 130°C . Preferentemente la reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 20°C y 100°C . La proporción molar entre el compuesto desalcoholizante y el alcohol del aducto generalmente está comprendida entre 0,01 y 100, y particularmente entre 0,1 y 50. En el caso de que se utilice un compuesto de Al-alquilo como agente desalcoholizante, su proporción molar con el alcohol del aducto preferentemente se encuentra comprendida entre 0,01 y 70 y preferentemente entre 0,1 y 40. El compuesto DE puede utilizarse en cantidades suficientes para que las proporciones molares Mg/DE se encuentren comprendidas entre 0,1 y 20, preferentemente entre 0,5 y 10. Aunque no resulta estrictamente necesario, la etapa (a) puede repetirse una o más veces. Según una realización preferente de la presente invención, en el caso de que el agente desalcoholizante y el DE se combinen en forma de una mezcla separada y después se hagan reaccionar con el aducto, la etapa de reacción (a) se lleva a cabo tres veces. Una clase preferente de DE utilizable según dicho procedimiento es la de los éteres y en particular los éteres alifáticos cíclicos. Entre ellos resulta particularmente preferente el tetrahidrofurano.

Según otro procedimiento particular, la reacción con el compuesto DE se lleva a cabo tras completarse la reacción entre $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{ROH}$ y el agente desalcoholizante y, opcionalmente, tras separarse el producto de reacción. Dicho procedimiento resulta particularmente adecuado en casos en los que el agente desalcoholizante puede reaccionar con el compuesto DE. Tanto los éteres alifáticos cíclicos como los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como los acetatos, pueden utilizarse ventajosamente según dicho procedimiento.

El producto procedente de la etapa (a) seguidamente se hace reaccionar, en la etapa (b), con dicho compuesto de Ti. También en este caso la reacción puede llevarse a cabo en un hidrocarburo líquido como solvente y a una temperatura de entre -10°C y 135°C , preferentemente de entre 20°C y 130°C . La cantidad de compuesto de Ti utilizada debe ser suficiente para que el componente catalizador final presente proporciones molares Mg/Ti y DE/Ti según la presente invención. A título de ejemplo, el solicitante ha encontrado que pueden obtenerse buenos resultados en términos de rendimientos de catalizador mediante la utilización de una cantidad en peso de compuesto de Ti comprendida entre 0,01% y 1% del peso del aducto $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{ROH}$ de la etapa (a).

Un método alternativo que también resulta preferente comprende la utilización de un haluro de titanio, preferentemente tetracloruro de titanio, a modo de agente desalcoholizante y el contacto posterior del sólido resultante con el compuesto DE en la cantidad apropiada. El haluro de titanio y el DE pueden utilizarse bajo las condiciones ilustradas anteriormente.

Los componentes del catalizador sólido según la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas haciéndolos reaccionar con compuestos de organo-aluminio según métodos conocidos.

En particular, es un objetivo de la presente invención un catalizador para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono, que comprende el producto de la reacción entre:

- (a) un componente catalizador sólido tal como se ha indicado anteriormente,
- (b) un compuesto de alquil-aluminio y, opcionalmente,
- (c) un compuesto donador de electrones externo.

El compuesto alquil-A1 puede seleccionarse preferentemente de entre compuestos de trialquilaluminio, tales como, por ejemplo, trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio y tri-n-octilaluminio. También pueden utilizarse haluros de alquilaluminio y en particular cloruros de alquilaluminio, tales como cloruro de dietilaluminio (DEAC), cloruro de diisobutilaluminio, sesquicloruro de Al y cloruro de dimetilaluminio (DMAC). También resulta posible utilizar, y en determinados casos resultan preferentes, las mezclas de trialquilaluminio con haluros de alquilaluminio. Entre ellas resultan particularmente preferentes las mezclas de TEAL y DEAC. La utilización de TIBA, solo o en mezcla, también resulta preferente. También resulta particularmente preferente la utilización de TMA.

El compuesto donador de electrones externo puede ser igual o diferente del DE utilizado en el componente catalizador sólido. Preferentemente se selecciona de entre el grupo que consiste de éteres, ésteres, aminas, cetonas, nitrilos, silanos y mezclas de los mismos. En particular, puede seleccionarse ventajosamente de entre los éteres alifáticos $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ y en particular de los éteres cíclicos que preferentemente presentan 3 a 5 átomos de carbono, éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y dioxano.

Además, el compuesto donador de electrones también puede seleccionarse ventajosamente de entre compuestos de silicio de fórmula $\text{R}^a\text{R}^b\text{Si}(\text{OR}^c)_c$, en la que a y b son números enteros entre 0 y 2, c es un número entero entre 1 y 3 y la suma (a+b+c) es 4; R^a , R^b y R^c son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1 a 18 átomos de carbono que opcionalmente contienen heteroátomos. Resultan particularmente preferentes los compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3, R^a es un grupo alquilo ramificado o cicloalquilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, y R^c es

metilo. Son ejemplos de dichos compuestos de silicio preferentes, ciclohexiltrimetoxisilano, t-butil-trimetoxisilano y trihexiltrimetoxisilano.

Los componentes (a)-(c) anteriormente indicados pueden alimentarse separadamente al reactor, en el que, bajo las condiciones de polimerización, puede aprovecharse su actividad. Sin embargo, constituye una realización ventajosa particular el precontacto de los componentes anteriormente indicados, opcionalmente en presencia de cantidades reducidas de olefinas, durante un periodo de tiempo de entre 0,1 y 120 minutos, preferentemente en el intervalo de entre 1 y 60 minutos. El precontacto puede llevarse a cabo en un diluyente líquido a una temperatura comprendida entre 0°C y 90°C, preferentemente en el intervalo de entre 20°C y 70°C.

El sistema de catalizadores formado de esta manera puede utilizarse directamente en el procedimiento principal de polimerización, o alternativamente, puede prepolimerizarse previamente. Una etapa de prepolimerización habitualmente resulta preferente al llevar a cabo el procedimiento principal de polimerización en la fase gaseosa. La prepolimerización puede llevarse a cabo con cualquiera de las olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es H o un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. En particular, resulta especialmente preferente prepolimerizar etileno o mezclas del mismo con una o más olefinas- α , conteniendo dichas mezclas hasta 20% en moles de olefina- α , formando cantidades de polímero de entre 0,1 g por cada gramo de componente sólido y hasta 1.000 g por cada gramo de componente catalizador sólido. La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo a temperaturas de entre 0°C y 80°C, preferentemente de entre 5°C y 70°C, en la fase líquida o gaseosa. La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo en línea como parte de un procedimiento de polimerización continua o separadamente en un procedimiento por lotes. La prepolimerización por lotes del catalizador de la invención con etileno para producir una cantidad de polímero comprendida entre 0,5 y 20 g por cada gramo de componente catalizador resulta particularmente preferente. El componente catalizador prepolimerizado también puede someterse a un tratamiento adicional con un compuesto de titanio antes de utilizarse en la etapa principal de polimerización. En este caso, resulta particularmente preferente la utilización de TiCl_4 . La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo mediante suspensión del componente catalizador prepolimerizado en el compuesto de Ti líquido opcionalmente mezclado con un diluyente líquido, calentando la mezcla entre 60°C y 120°C y manteniéndola a esta temperatura durante 0,5 a 2 horas. Se describen ejemplos de procedimientos en fase gaseosa en los que resulta posible utilizar los catalizadores de la invención en el documento n° WO92/21706, en la patente US n° 5.733.987 y en el documento n° WO93/03078. Estos procedimientos comprenden una etapa de precontacto de los componentes catalizadores, una etapa de prepolimerización y una etapa de polimerización en fase gaseosa en uno o más reactores en una serie de lechos fluidizados o mecánicamente agitados. En una realización particular, el procedimiento en fase gaseosa puede llevarse a cabo convenientemente según las etapas siguientes:

- (i) poner en contacto los componentes catalizadores (a), (b) y opcionalmente (c) durante un periodo de tiempo comprendido entre 0,1 y 120 minutos, a una temperatura comprendida entre 0°C y 90°C, opcionalmente
- (ii) prepolimerizar una o más olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es H o un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, hasta formar cantidades de polímero de entre 0,1 y hasta 1.000 g por cada gramo de componente catalizador sólido (a), y
- (iii) polimerizar en el etileno en fase gaseosa, o mezclas del mismo con olefinas- α $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es un radical hidrocarburo que presenta entre 1 y 10 átomos de carbono, en uno o más reactores de lecho fluidizado o mecánicamente agitado, en presencia del producto procedente de (i) o (ii).

Tal como se ha indicado anteriormente, los catalizadores de la presente invención resultan particularmente adecuados para preparar polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, con una densidad inferior a $0,940 \text{ g/cm}^3$) y polietilenos de muy baja densidad y de densidad ultrabaja (VLDPE y ULDPE, con una densidad inferior a $0,920 \text{ g/cm}^3$ y a $0,880 \text{ g/cm}^3$), que consisten de copolímeros de etileno con una o más olefinas- α que presentan entre 3 y 12 átomos de carbono, que presentan un contenido molar de unidades derivadas de etileno superior a 80%. Los copolímeros preferentes son los copolímeros de etileno/olefina- α que presentan un contenido de olefina- α de entre 0,1% y 20% molar. Tal como se muestra en los ejemplos, posteriormente, dichos copolímeros se caracterizan generalmente por una cantidad reducida de fracción soluble en xileno con respecto al grado de incorporación comonómeros y la densidad. En muchos casos, particularmente en el caso de que se utilice un donador externo, el comonómero también se encuentra bien distribuida en la cadena y entre cadenas, tal como muestra la reducción sustancial de la densidad incluso respecto a una cantidad relativamente menor de comonómeros introducidos.

Dichos catalizadores también pueden utilizarse para preparar un abanico más amplio de productos poliolefina, incluyendo, por ejemplo, polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, con una densidad superior a $0,940 \text{ g/cm}^3$), que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con olefinas- α que presentan 3 a 12 átomos de carbono; copolímeros elastoméricos de etileno y propileno y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno con propiedades menores de un dieno que presenta un contenido en peso de unidades derivadas de etileno de entre 30% y 70%; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/o otras olefinas- α que presentan un contenido de unidades derivadas de propileno superior a 85% en peso; polímeros resistentes al impacto de propileno obtenidos mediante polimerización secuencial de propileno y mezclas de propileno con etileno,

que contienen hasta 30% en peso de etileno; copolímeros de propileno y 1buteno que presentan un número de unidades derivadas de 1-buteno de entre 10% y 40% en peso.

Los ejemplos siguientes se proporcionan con el fin de describir en mayor detalle la presente invención.

5

CARACTERIZACIÓN

Las propiedades se determinaron según los métodos siguientes:

10 Índice de fusión: medido a 190°C según ASTM D-1238 condición "E" (carga de 2,16 kg) y "F" (carga de 21,6 kg);
Fracción soluble en xileno. La solubilidad en xileno a 25°C se determinó según el método siguiente: se introdujeron
 aproximadamente 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo dotado de un refrigerador y
 de un condensador de reflujo y se mantuvo bajo nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó a 135°C y se mantuvo
 15 bajo agitación durante aproximadamente 60 minutos. Se dejó que la solución final se enfriase a 25°C bajo agitación
 continua y después se filtró. A continuación, se evaporó el filtrado en un flujo de nitrógeno a 140°C hasta alcanzar un
 peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como porcentaje de los 2,5 gramos
 originales.

Contenido de comonomero

20 Se determinó 1-buteno mediante espectrometría de infrarrojos.

Las olefinas- α superiores a 1-buteno se determinaron mediante análisis de infrarrojos.

Densidad efectiva: ASTM-D 1505

25 Fuerza de bloqueo: determinada en una película soplada de 25 mm (proporción de soplado: 2,5/1) según ASTM
 D3354.

Impacto al dardo: determinado en una película soplada de 25mm (proporción de soplado: 2,5/1) según ASTM
 D1709.

30 Ejemplos

Preparación del soporte esférico (aducto $MgCl_2/EtOH$)

35 Se preparó un aducto de cloruro de magnesio y alcohol que contenía aproximadamente 3 moles de alcohol según el
 método descrito en el Ejemplo 2 de la patente US nº 4.399.054, aunque trabajando a 2.000 rpm en lugar de 10.000
 rpm.

EJEMPLO 1

Preparación del componente sólido

40 El soporte esférico, preparado según el método general se sometió a tratamiento térmico, bajo flujo de N_2 , en un
 intervalo de temperaturas de 50°C a 150°C, hasta obtener partículas esféricas que presentaban un contenido
 residual de etanol de aproximadamente 35% (1,1 moles de etanol por cada mol de $MgCl_2$).

45 En un reactor de vidrio de 2 l dotado de agitador se introdujeron 1,2 l de hexano, 60 g del soporte preparado tal
 como se ha indicado anteriormente, y a 0°C, 0,27 l de una mezcla 1,3 molar de $AlEt_3/THF$ que se había preparado
 separadamente ($[Al]=100$ g/l en hexano). Se calentó la mezcla completa y se mantuvo bajo agitación durante 30
 minutos a 50°C. A continuación se detuvo la agitación y el líquido se separó mediante aspiración. El tratamiento con
 50 la mezcla de $AlEt_3/THF$ se repitió dos veces bajo las mismas condiciones, partiendo de la temperatura ambiente. Se
 llevaron a cabo tres lavados con hexano fresco, seguido de un tratamiento adicional en 1 litro de hexano con 4 ml de
 $TiCl_4$ (añadido en dilución con 200 ml de hexano) bajo agitación durante 2 horas a 60°C.

El sólido, que se lavó con hexano anhidro, y después se secó al vacío a aproximadamente 50°C, mostraba las
 características siguientes:

55

-Titanio total	2,1	%	(en peso)
-Mg	18,2	%	(en peso)
-Cl	48,6	%	(en peso)
-THF	13,8	%	(en peso)
- Al	0,8	%	(en peso)
-EtOH	14,3	%	(en peso)

Por lo tanto, la proporción molar Mg/Ti en dicho componente catalizador es de 17 y la proporción molar THF/Ti es de

4.4.

Preparación del componente sólido

- 5 El soporte esférico, preparado según el método general descrito en el Ejemplo 1, se sometió a un tratamiento térmico, bajo un flujo de N₂, en un intervalo de temperaturas de 50°C a 150°C, hasta obtener partículas esféricas que presentaban un contenido residual de etanol de aproximadamente 35% (1,1 moles de etanol por cada mol de MgCl₂).
- 10 En un reactor de acero de 1.000 l dotado de agitador se introdujeron 700 l de hexano, 24,5 kg del soporte preparado tal como se ha indicado anteriormente, y a 0°C, 120 l de una mezcla 1,3 molar de AlEt₃/THF que se había preparado separadamente ([Al]=100 g/l en hexano). Se calentó la mezcla completa y se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos a 50°C. A continuación se detuvo la agitación y el líquido se separó mediante aspiración. El tratamiento con la mezcla de AlEt₃/THF se repitió dos veces bajo las mismas condiciones, partiendo de la temperatura ambiente. Se llevaron a cabo cinco lavados con hexano fresco, seguido de un tratamiento adicional en 700 l de hexano con 0,43 l de TiCl₄ (añadido en dilución con 10 l de hexano) bajo agitación durante 2 horas a 60°C. Tras 2 lavados con hexano anhidro, se obtuvo el componente sólido esférico. Tras secar al vacío a aproximadamente 50°C, el sólido mostraba las características siguientes:

-Titanio total	0.7	%	(en peso)
-Mg	15.2	%	(en peso)
-Cl	48.3	%	(en peso)
-THF	15.2	%	(en peso)
- Al	0.7	%	(en peso)
-EtOH	7.0	%	(en peso)

- 20 Por lo tanto, la proporción molar Mg/Ti en dicho componente catalizador es de 43 y la proporción molar THF/Ti es de 14,5.

EJEMPLO 3

- 25 Preparación del componente sólido

30 El soporte esférico, preparado según el método general descrito en el Ejemplo 1, se sometió a un tratamiento térmico, bajo un flujo de N₂, en un intervalo de temperaturas de 50°C a 150°C, hasta obtener partículas esféricas que presentaban un contenido residual de etanol de aproximadamente 25% (0,8 moles de etanol por cada mol de MgCl₂).

35 En un reactor de acero de 1.000 l dotado de agitador se introdujeron 700 l de hexano, 35 kg del soporte preparado tal como se ha indicado anteriormente, y a 0°C, 110 l de una mezcla 1,3 molar de AlEt₃/THF que se había preparado separadamente ([Al]=100 g/l en hexano). Se calentó la mezcla completa y se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos a 50°C. A continuación se detuvo la agitación y el líquido se separó mediante aspiración. El tratamiento con la mezcla de AlEt₃/THF se repitió dos veces bajo las mismas condiciones, partiendo de la temperatura ambiente. Se llevaron a cabo cinco lavados con hexano fresco, seguido de un tratamiento adicional en 700 l de hexano con 0,65 l de TiCl₄ (añadido en dilución con 10 l de hexano) bajo agitación durante 2 horas a 60°C.

40 Tras 2 lavados con hexano anhidro, se obtuvo el componente sólido esférico. Tras secar al vacío a aproximadamente 50°C, el sólido mostraba las características siguientes:

-Titanio total	0.4	%	(en peso)
-Mg	17.5%	%	(en peso)
-Cl	51.9	%	(en peso)
-THF	10.3	%	(en peso)
- Al	0.2	%	(en peso)
-EtOH	12.8	%	(en peso)

- 45 Por lo tanto, la proporción molar Mg/Ti en dicho componente catalizador es de 86,7 y la proporción molar THF/Ti es de 17.

EJEMPLO 4

- 50 Preparación del componente sólido

El soporte esférico, preparado según el método general descrito en el Ejemplo 1, se sometió a un tratamiento térmico, bajo un flujo de N_2 , en un intervalo de temperaturas de 50°C a 150°C, hasta obtener partículas esféricas que presentaban un contenido residual de etanol de aproximadamente 35% (1,1 moles de etanol por cada mol de $MgCl_2$).

5 En un reactor de acero de 600 l dotado de agitador se introdujeron 300 l de hexano, 15 kg del soporte preparado tal como se ha indicado anteriormente, y a 0°C, 6,5 kg de $AlEt_3$ ($[Al]=100$ g/l en hexano). Se calentó la mezcla completa y se mantuvo bajo agitación durante 30 minutos a 50°C. A continuación se detuvo la agitación y el líquido se separó mediante aspiración. Se llevaron a cabo tres lavados con hexano fresco y después un tratamiento adicional en 220 l
10 de hexano con 3,5 l de THF a 50°C durante 30'. A continuación, se detuvo la agitación y se separó el líquido mediante aspirado. Se llevaron a cabo tres lavados con hexano fresco, seguido de un tratamiento adicional en 220 l de hexano con 0,61 l de $TiCl_4$ (añadido en dilución con 10 l de hexano) bajo agitación durante 2 horas a 60°C. Finalmente, tras 1 lavado con hexano anhidro, se recuperó el componente sólido esférico. Tras secar al vacío a aproximadamente 50°C, el sólido mostraba las características siguientes:

-Titanio total	1,3	% (en peso)
-Mg	13,8	% (en peso)
-Cl	45,3	% (en peso)
-THF	11,0	% (en peso)
- Al	2,7	% (en peso)
-EtOH	19,2	% (en peso)

Por lo tanto, la proporción molar Mg/Ti en dicho componente catalizador es de 21 y la proporción molar THF/Ti es de 5,6.

20 EJEMPLO 5

Preparación del componente sólido

25 El catalizador esférico (800 g), preparado según el Ejemplo 3, se introdujo en un reactor de acero de 60 litros dotado de agitador, en 20 l de hexano.

Manteniendo la temperatura interna a 0°C, se añadieron lentamente 40 g de $AlEt_3$ ($[Al]=100$ g/l en hexano) en el reactor y, tras unos cuantos minutos, se alimentó etileno, obteniendo un consumo de monómero de 800 g. Tras 2
30 lavados con hexano anhidro, se obtuvo el componente sólido esférico.

EJEMPLO 6

Preparación del componente sólido

35 El catalizador esférico (800 g), preparado según el Ejemplo 2, se introdujo en un reactor de acero de 60 litros dotado de agitador, en 20 l de hexano.

Manteniendo la temperatura interna a 0°C, se añadieron lentamente 40 g de $AlEt_3$ ($[Al]=100$ g/l en hexano) en el reactor y, tras unos cuantos minutos, se alimentó etileno, obteniendo un consumo de monómero de 800 g. Tras 2
40 lavados con hexano anhidro, se obtuvo el componente sólido esférico.

EJEMPLO 7

Preparación de los componentes sólidos

45 El catalizador esférico (500 g), preparado según el Ejemplo 3, se introdujo en un reactor de vidrio de 5 l dotado de agitador, en el que previamente se habían introducido 2,9 l de aceite OB22 (disponible comercialmente) y 25 g de $AlEt_2Cl$ ($[Al]=100$ g/l en aceite OB22). Manteniéndola constante a temperatura ambiente, la suspensión se agitó durante 30' y después se descargó para los ensayos siguientes.

50 EJEMPLO 8

Preparación del componente sólido

55 El soporte esférico, preparado según el método general se sometió a tratamiento térmico, bajo flujo de N_2 , en un intervalo de temperaturas de 50°C a 150°C, hasta obtener partículas esféricas que presentaban un contenido residual de etanol de aproximadamente 46% (1,8 moles de etanol por cada mol de $MgCl_2$).

5 En un reactor de vidrio de 1 l dotado de agitador con 400 ml de heptano se introdujeron 24,6 g del soporte preparado tal como se ha indicado anteriormente. La suspensión se enfrió hasta -20°C y se alimentaron 410 ml de una solución en heptano que contenía AlEt_3 y THF ($\text{Al}/\text{THF}=1,5$ mol/mol, $[\text{Al}]=108$ g/l en heptano) durante 60 minutos bajo agitación. Tras la adición, la suspensión se agitó durante 60 minutos a -20°C .

10 A continuación, se detuvo la agitación y se separó el líquido mediante aspirado. Se lavó el sólido dos veces con heptano. Se añadió heptano (400 ml) y se alimentaron 7,5 ml de TiCl_4 bajo agitación. Se agitó la suspensión durante 1 h a -20°C , se detuvo la agitación y se separó el líquido mediante aspirado. Se lavó el sólido tres veces con heptano.

15 A 25°C , se añadió heptano (200 ml) y se alimentaron gota a gota bajo agitación 77,7 ml de una solución en heptano que contenía AlEt_3 y THF ($\text{Al}/\text{THF}=1$ mol/mol, $[\text{Al}]=108$ g/l en heptano). A continuación, la suspensión se calentó a 50°C y se agitó durante 60 minutos.

Se detuvo la agitación, se separó el líquido mediante aspirado y el componente sólido esférico se lavó tres veces con hexano y, tras el secado al vacío a aproximadamente 50°C , el sólido mostraba las características siguientes:

-Titanio total	1,6	% (en peso)
-Mg	13,0	% (en peso)
-THF	18,0	% (en peso)

20 Por lo tanto, la proporción molar Mg/Ti en dicho componente catalizador es de 15,6 y la proporción molar THF/Ti es de 7,3.

EJEMPLO 9

25 Preparación del componente sólido

El soporte esférico, preparado según el método general se sometió a tratamiento térmico, bajo flujo de N_2 , en un intervalo de temperaturas de 50°C a 150°C , hasta obtener partículas esféricas que presentaban un contenido residual de etanol de aproximadamente 46% (1,8 moles de etanol por cada mol de MgCl_2).

30 En un reactor de vidrio de 1 l dotado de agitador con 400 ml de heptano se introdujeron 20 g del soporte preparado tal como se ha indicado anteriormente. La suspensión se enfrió hasta -20°C y se alimentaron 333 ml de una solución en heptano que contenía AlEt_3 y THF ($\text{Al}/\text{THF}=1,5$ mol/mol, $[\text{Al}]=108$ g/l en heptano) durante 60 minutos bajo agitación. Tras la adición, la suspensión se agitó durante 60 minutos a -20°C .

35 A continuación, se detuvo la agitación y se separó el líquido mediante aspirado. Se lavó el sólido dos veces con heptano. Se añadió heptano (400 ml) y se alimentaron 6,1 ml de TiCl_4 bajo agitación. Se agitó la suspensión durante 1 h a -20°C , se detuvo la agitación y se separó el líquido mediante aspirado. Se lavó el sólido tres veces con heptano.

40 A 25°C , se añadió heptano (200 ml) y se alimentaron gota a gota bajo agitación 44,5 ml de una solución en heptano que contenía AlEt_3 y THF ($\text{Al}/\text{THF}=1$ mol/mol, $[\text{Al}]=100$ g/l en heptano). A continuación, la suspensión se calentó a 50°C y se agitó durante 60 minutos.

45 Se detuvo la agitación, se separó el líquido mediante aspirado y el componente sólido esférico se lavó tres veces con hexano y, tras el secado al vacío a aproximadamente 50°C , el sólido mostraba las características siguientes:

-Titanio total	1,6	% (en peso)
-Mg	13,7	% (en peso)
-THF	16,4	% (en peso)

50 Por lo tanto, la proporción molar Mg/Ti en dicho componente catalizador es de 16,6 y la proporción molar THF/Ti es de 6,7.

Ejemplo 10

55 Preparación del componente sólido

El soporte esférico, preparado según el método general se sometió a tratamiento térmico, bajo flujo de N_2 , en un intervalo de temperaturas de 50°C a 150°C , hasta obtener partículas esféricas que presentaban un contenido

residual de etanol de aproximadamente 46% (1,8 moles de etanol por cada mol de $MgCl_2$).

- 5 En un reactor de vidrio de 1 l se introdujeron 500 ml de tolueno y 25 g del soporte preparado tal como se ha indicado anteriormente. La suspensión se enfrió a 0°C y se alimentaron 43 ml de $SiCl_4$ en 15 minutos. La suspensión se calentó a 90°C en 1 hora y después se hizo reaccionar durante 3 horas. Se añadieron 2,3 ml de acetato de etilo y 20 ml de $TiCl_4$ y la mezcla se hizo reaccionar a 100°C durante 1 hora.

-Titanio total	0,7	% (en peso)
-Mg	21,3	% (en peso)
-AcOEt	6,4	% (en peso)

- 10 Por lo tanto, la proporción molar Mg/Ti en dicho componente catalizador es de 59,8 y la proporción molar AcOEt/Ti es de 4,98.

Ejemplo 11

Preparación del componente sólido

- 15 El soporte esférico, preparado según el método general se sometió a tratamiento térmico, bajo flujo de N_2 , en un intervalo de temperaturas de 50°C a 150°C, hasta obtener partículas esféricas que presentaban un contenido residual de etanol de aproximadamente 46% (1,8 moles de etanol por cada mol de $MgCl_2$).
- 20 En un reactor de vidrio de 1 l se introdujeron 500 ml de tolueno y 25 g del soporte preparado tal como se ha indicado anteriormente. La suspensión se enfrió a 0°C y se alimentaron 43 ml de $SiCl_4$ y 3,5 ml de acetato de etilo en 15 minutos. La suspensión se calentó a 90°C en 1 hora y después se hizo reaccionar durante 3 horas. Se añadieron 55 ml de $TiCl_4$ y la mezcla se hizo reaccionar a 100°C durante 1 hora.
- 25 Se detuvo la agitación, se separó el líquido mediante aspirado y el componente sólido esférico se lavó tres veces con hexano y, tras el secado al vacío a aproximadamente 50°C, el sólido mostraba las características siguientes:

-Titanio total	0,9	% (en peso)
-Mg	20,2	% (en peso)
-AcOEt	11,7	% (en peso)

- 30 Por lo tanto, la proporción molar Mg/Ti en dicho componente catalizador es de 44,4 y la proporción molar AcOEt/Ti es de 7,1.

Ejemplo 12

Preparación del componente sólido

- 35 En un matraz redondo de cuatro cuellos de 500 ml purgado con nitrógeno se introdujeron 250 ml de $TiCl_4$ a 0°C. A continuación, a la misma temperatura, se añadieron bajo agitación 17,5 g de un aducto esférico de $MgCl_2/EtOH$ que contenía 25% en peso de etanol (preparado tal como se ha indicado anteriormente y después sometido a un tratamiento térmico, bajo flujo de N_2 , en un intervalo de temperaturas de 50°C a 150°C hasta alcanzar las partículas esféricas el contenido de alcohol deseado). Se elevó la temperatura a 130°C en 1 hora y se mantuvo durante 60 minutos. A continuación, se detuvo la agitación, se dejó que el producto sólido sedimentase y se separó el líquido sobrenadante mediante aspirado.
- 40
- 45 El sólido se lavó seis veces con hexano anhidro (5x100 ml) a 60°C y una vez a 25°C. Finalmente, el sólido se secó bajo vacío y se analizó (Ti=4,9% en peso; Mg=19,4% en peso).
- 50 En un matraz redondo de cuatro cuellos de 500 ml dotado de un agitador mecánico y purgado con nitrógeno se cargaron a temperatura ambiente 200 ml de hexano anhidro y 10 g del sólido que contenía titanio obtenido tal como se ha dado a conocer anteriormente. A la misma temperatura, bajo agitación se añadió gota a gota una cantidad de AcOEt para alcanzar una proporción molar de AcOEt/Ti de 4. La temperatura se elevó a 50°C y la mezcla se agitó durante 3 horas. A continuación, se detuvo la agitación, se dejó que el producto sólido sedimentase y se separó mediante aspirado el líquido sobrenadante.
- 55 El sólido se lavó 3 veces con hexano anhidro (3x100 ml) a 25°C, se recuperó, se secó al vacío y se analizó, obteniendo los resultados siguientes:

-Titanio total	3,7	% (en peso)
----------------	-----	-------------

-Mg	15,2	% (en peso)
-AcOEt	27	% (en peso)

Por lo tanto, la proporción molar Mg/Ti en dicho componente catalizador es de 8,3 y la proporción molar AcOEt/Ti es de 4,1.

- 5 Se preparó una serie de componentes catalizadores utilizando diferentes compuestos donadores de electrones (DE) siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en el Ej. 12. El compuesto DE específico utilizado y la composición de los componentes catalizadores se informan en la Tabla 1.

Ejemplo 17

- 10 Ejemplo 17
Se preparó un precursor $MgCl_2$ siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1(a) de la patente US nº 4.220.554. El sólido obtenido de esta manera (17 g) seguidamente se trató con un exceso (250 ml) de $TiCl_4$ a 120°C durante 1 hora, seguido de dos tratamientos adicionales de $TiCl_4$ a 120°C (30 minutos). El sólido se lavó dos veces con hexano anhidro (2x100 ml) a 60°C y dos veces a 25°C. Finalmente, el sólido se secó bajo vacío y se analizó (Ti=5,8% en peso; Mg=18,8% en peso). La etapa de contacto con AcOEt se llevó a cabo según el procedimiento general. Se informa de las características del componente catalizador en la Tabla 1.

Ejemplo 18

- 20 El intermediario sólido (Ti=4,9% en peso, Mg=19,4% en peso) preparado según el Ejemplo 12 se inyectó en un autoclave y se mantuvo a 30°C bajo agitación en hexano anhidro (la concentración del sólido era de 40 g/l) bajo atmósfera de nitrógeno. La suspensión se trató con una cantidad de una solución al 10% en peso de trietilaluminio (TEA) en hexano, alcanzando una proporción TEA/sólido=0,5% p/p. A continuación, se alimentó lentamente una cantidad de propileno igual a 0,7 veces la cantidad inicial del sólido, con una tasa adecuada para mantener la temperatura constante a 30°C. Tras 30 minutos, se detuvo la polimerización. El sólido se lavó 3 veces con hexano anhidro a 25°C y se suspendió nuevamente en hexano y se trató con AcOEt como compuesto ID siguiendo el mismo procedimiento dado a conocer en el Ejemplo 12, con la diferencia de que se utilizó una proporción de AcOEt/Ti de 8. Se informa de las características del componente catalizador en la Tabla 1.

Ejemplo 19

- 30 El componente catalizador se preparó según el procedimiento dado a conocer en los Ejemplos 13-16, utilizando AcOEt como donador de electrones, con la diferencia de que el contacto se llevó a cabo a 100°C en heptano en lugar de hexano. Se informa de las características del componente catalizador en la Tabla 1.

Ejemplo 20

- 40 El catalizador se preparó según el procedimiento dado a conocer en los Ejemplos 13-16, utilizando AcOEt como donador de electrones, con la diferencia de que la etapa de contacto se llevó a cabo dos veces. La primera vez se llevó a cabo a una proporción molar de alimentación de AcOEt/Ti de 1 durante 30 minutos; la segunda vez se llevó a cabo tras lavar el sólido con hexano, la proporción molar de alimentación de AcOEt/Ti era de 4 y el contacto duró 2,5 horas. Se informa de las características del componente catalizador en la Tabla 1.

Ejemplo 21

- 45 El componente catalizador se preparó según el procedimiento dado a conocer en los Ejemplos 13-16, utilizando AcOEt como donador de electrones, con la diferencia de que los aductos de $MgCl_2(EtOH)$ de partida presentaban un contenido de alcohol de 35% en peso. Se informa de las características del componente catalizador en la Tabla 1.

Ejemplo 22

Copolimerización de etileno/1-buteno

- 55 Un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros dotado de agitador magnético, indicador de temperatura, indicador de presión, línea de alimentación de etileno, propano, 1-buteno, hidrógeno y un vial de acero para la inyección del catalizador, se purificó pasando un flujo de nitrógeno puro a 70°C durante 60 minutos. A continuación, se lavó con propano, se calentó a 75°C y finalmente se cargó con 800 g de propano, 1-buteno (cantidad informada en la Tabla 2), etileno (7,0 bar, presión parcial) e hidrógeno (2,0 bar, presión parcial).

- 60 En un matraz de vidrio de tres cuellos de 100 cm² se introdujo en el orden siguiente: 50 cm³ de hexano anhidro, la cantidad de cocatalizador y opcionalmente de donador externo informados en la Tabla 1), y el catalizador sólido del

Ejemplo 1 (cantidad informada en la Tabla 1). Se mezclaron entre sí y se agitaron a temperatura ambiente durante 20 minutos y después se introdujeron en el reactor por el vial de acero mediante la utilización de una sobrepresión de nitrógeno.

5 Bajo agitación continua, se mantuvo la presión total constante a 75°C durante 120 minutos mediante la alimentación de etileno. Al final, el reactor se despresurizó y la temperatura cayó a 30°C. El polímero recuperado se secó a 70°C bajo un flujo de nitrógeno y se pesó. Se muestran las condiciones de polimerización y los resultados correspondientes en la Tabla 2.

10 Ejemplos 23 a 29

Copolimerizaciones de etileno/1-buteno

15 Las copolimerizaciones se llevaron a cabo según el procedimiento dado a conocer en el Ejemplo 22, mediante la utilización del componente catalizador preparado en el Ejemplo 2. Las condiciones de polimerización específicas y los resultados correspondientes se informan en la Tabla 2.

Ejemplo 30

20 Copolimerización de etileno/1-buteno

La copolimerización se llevó a cabo según el procedimiento dado a conocer en el Ejemplo 22, con la diferencia de que se utilizó el componente catalizador preparado en el Ejemplo 4. Se muestran las condiciones de polimerización específicas y los resultados correspondientes en la Tabla 2.

25 Ejemplos 31 y 32

Las copolimerizaciones se llevaron a cabo según el procedimiento dado a conocer en el Ejemplo 22, con la diferencia de que se utilizó el componente catalizador preparado en el Ejemplo 8. Se muestran las condiciones de polimerización específicas y los resultados correspondientes en la Tabla 2.

Ejemplo 33

35 La copolimerización se llevó a cabo según el procedimiento dado a conocer en el Ejemplo 22, con la diferencia de que se utilizó el componente catalizador preparado en el Ejemplo 9. Se muestran las condiciones de polimerización específicas y los resultados correspondientes en la Tabla 2.

Ejemplo 34

40 La copolimerización se llevó a cabo según el procedimiento dado a conocer en el Ejemplo 22, con la diferencia de que se utilizó el componente catalizador preparado en el Ejemplo 10. Se muestran las condiciones de polimerización específicas y los resultados correspondientes en la Tabla 2.

Ejemplo 35

45 La copolimerización se llevó a cabo según el procedimiento dado a conocer en el Ejemplo 22, con la diferencia de que se utilizó el componente catalizador preparado en el Ejemplo 11. Se muestran las condiciones de polimerización específicas y los resultados correspondientes en la Tabla 2.

50 Ejemplo 36

Copolimerización en fase gaseosa de etileno/1-buteno

55 Un reactor fluidizado de acero inoxidable de 15,0 litros dotado de un sistema de circulación de gas, separador ciclónico, intercambiador térmico, indicadores de temperatura y presión, línea de alimentación de etileno, propano, 1-buteno, hidrógeno y con un reactor de acero de 1 l para la prepolimerización del catalizador y/o inyección del sistema catalítico en el reactor de lecho fluidizado.

60 El aparato de fase gaseosa se purificó haciendo pasar un flujo de nitrógeno puro a 40°C durante 12 horas y después se hizo circular una mezcla de propano (10 bar, presión parcial) que contenía 1,0 g de TMA a 80°C durante 30 minutos. A continuación, se despresurizó y el reactor se lavó con propano puro, se calentó a 75°C y finalmente se cargó con propano (presión parcial: 9,7 bar), 1-buteno (1,4 bar, presión parcial), etileno (5,4 bar, presión parcial) e hidrógeno (1,4 bar, presión parcial). En un matraz de vidrio de tres cuellos de 100 ml se introdujeron en el orden

siguiente, 20 ml de hexano anhidro, 0,6 g de TMA, 0,1 g del catalizador (preparado según el Ejemplo 2) y THF en cantidad suficiente para proporcionar una proporción molar de Al/donador de 5. Se mezclaron entre sí y se agitaron a temperatura ambiente durante 5 minutos y después se introdujeron en el reactor de 1 l manteniendo en un flujo de propano.

5 Mediante la utilización de una sobrepresión de propano, se inyectó el catalizador activado en el reactor de fase gaseosa. La presión final era de aproximadamente 18 bar y se mantuvo constante durante la polimerización a 75°C durante 180 minutos mediante la alimentación de una mezcla de 1-buteno/eteno al 6% en peso.

10 Al final, el reactor se despresurizó y la temperatura cayó a 30°C. El polímero recolectado se secó a 70°C bajo un flujo de nitrógeno y se pesó.

El copolímero de etileno mostró un contenido de 1-buteno de 5,4%, un MIE de 0,86, una densidad de 0,9238 y un contenido soluble en xileno de 3,5%.

15 Ejemplos 37 a 44

Se llevó a cabo el procedimiento de polimerización en una planta de funcionamiento continuo y dotada básicamente de un reactor pequeño (reactor de pre-contacto) en el que se mezclaron los componentes catalizadores para formar el sistema catalítico, un reactor de ciclo continuo receptor del sistema catalítico formado en la etapa anterior (*sección de prepolimerización operativa en fase de suspensión de propano*) y un reactor de lecho fluidizado (*reactor de polimerización*).

20 Excepto en lo indicado en la Tabla 2, se alimentaron los reactivos siguientes al reactor de pre-contacto:

- 25 • el componente catalizador sólido preparado tal como se ha indicado en uno de los ejemplos anteriores
- propano líquido como diluyente
- una solución de compuesto de alquilo de aluminio
- THF como donador de electrones externo
- 30 • una pequeña cantidad de propileno

La temperatura normalmente era de entre 10°C y 60°C y el tiempo de residencia, de entre 10 y 40 minutos. El sistema catalítico obtenido de esta manera se alimentó directamente desde el reactor de pre-contacto al reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa funcionando a 75°C y bajo una presión total de 24 bar. En este reactor, puede añadirse una segunda cantidad de AlR_3 , tal como se informa en la Tabla 3, en la que se ilustran condiciones de polimerización adicionales.

En los Ejemplos 37 y 41, el sistema catalítico procedente del reactor de pre-contacto se alimenta en primer lugar al reactor de ciclo continuo mantenido a temperaturas de entre 20°C y 50°C. El tiempo de residencia en el ciclo continuo era de aproximadamente 40 minutos y no se añadieron reactivos adicionales durante esta etapa. Después, el producto se descargó del reactor de ciclo continuo y se transfirió al reactor de lecho fluidizado funcionando bajo las condiciones indicadas anteriormente.

En el Ejemplo 41, el polímero producido en el primer reactor de fase gaseosa se transfirió a un segundo reactor de fase gaseosa funcionando bajo las condiciones indicadas en la Tabla 4.

En todos los ciclos, el polímero descargado del reactor final se secó a 70°C bajo un flujo de nitrógeno y se pesó. Se muestran las propiedades del polímero en la Tabla 5.

50 Ejemplo 45

En un autoclave de acero inoxidable de 10 litros, desgasificado bajo un flujo de N_2 a 70°C, se introdujeron 4 litros de hexano anhidro, 20 mg de catalizador del Ejemplo 12 (previamente prepolimerizado en 25 g de propileno a 20°C durante 45 minutos), 0,5 g de trietilaluminio (TEA) y una cantidad de ciclohexilmetildimetoxisilano (CMMS), de manera que se obtuviese una proporción molar de Al/CMMS de 60. Se agitó la totalidad, se calentó a 75°C y después se alimentaron 3 bar de H_2 y 7 bar de etileno. Durante la polimerización, se alimentó etileno para mantener la presión constante. Tras 3 horas, se detuvo la polimerización y el polímero recogido se secó a 70°C bajo un flujo de nitrógeno. La actividad con respecto al catalizador contenido en el prepolímero era de 7,7 kg/g de cat. El MIE del polímero era de 0,34; la proporción IF/MIE era de 23,5.

60 Ejemplo 46

Se repitió el mismo ensayo de polimerización utilizando la misma cantidad de dicitlopentildimetoxisilano en lugar de CMMS. La actividad con respecto al catalizador contenido en el prepolímero era de 9,2 kg/g de cat. El MIE del

polímero era de 0,53; la proporción IF/MIE era de 22,3.

Ejemplos 47 a 55

- 5 Las copolimerizaciones se llevaron a cabo según el procedimiento dado a conocer en el Ejemplo 22. Se indican las condiciones específicas y los resultados en la Tabla 6

Ej.	Preparación de catalizador		Composición del catalizador					
	DE	DE/Ti alimentación	Mg	Ti	Cl	DE	DE/Ti	Mg/Ti
		m.r	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	m.r	m.r
12	Acetato de etilo	4	15,2	3,7	52	27	4,1	8,3
13	Acetonitrilo	4	19	4,7	61	14,9	3,7	7,9
14	Dietilamina	4	16,9	3,4	55,9	18,5	3,6	9,8
15	Trietilamina	4	14,5	3,3	53	28,5	4,2	8,5
16	Acetilacetona	4	15,1	3,2	52,1	29	4,3	9,5
17	Acetato de etilo	4	14,7	3,6	51,1	28,2	4,2	8
18	"	4	10,1	2,3	nd	24	5,7	8,6
19	"	4	16,5	4,1	49,4	26	3,4	7,9
20	"	1+4	14	2,9	47	31,9	6,0	9,5
21	"	4	14,1	4,2	na	29,8	3,9	6,6

TABLA 2

Ej.	Condiciones de polimerización						Caracterización			
	mg de cat.	Tipo de cocatalizador/g.	Tipo de D.E.	Cocat./DE. proporción m.	C ₄ - g	H ₂ bar	MIE	C ₄ % en peso	Densidad	% en peso de solubles en xileno
22	21	TMA/0,6	THF	5	180	1,5	0,51	7,3	0,9193	4
23	22	TMA/0,6	THF	5	180	1,5	1,7	11,4	0,9114	17,4
24	21	TMA/0,6	THF	5	220	1,5	0,35	7,1	0,9192	6
25	20,5	TMA/0,6	THF	5	150	1,5	0,35	6,5	0,9212	4,3
26	21	TMA/0,6	THF	8	180	1,5	0,76	-7,4	0,9181	6,3
27	21	TMA/0,6	THF	5	180	1,5	1,5	8,9	0,9173	8,9
28	22	TMA/DEAC/0,6	TRF	5	180	1,5	0,7	6,9	0,9193	6
29	22	TMA/0,6	THF	5	180	1,5	1,6	nd	0,9240	4,1
30	20	TMA/0,6	T	15	200	2	1	5,3	0,9294	5,6
31	20	TMA/0,6	THF	5	150	2	0,8	4,3	0,9260	1,34
32	20	TMA/0,6	-	-	100	1	0,6	10,5	0,9195	9,2
33	20	TEA/0,67	-	-	150	1,5	1,3	6,7	0,9260	8,2
34	20	TMA/06	THF	5	200	2	1	9,0	0,918	9,2
35	20	TMA/06	THF	5	200	2	0,9	9,3	0,917	9

T=t-hexiltrimetoxisilano
 THF=tetrahidrofurano
 TMA=trimetilaluminio
 TEAL=trietilaluminio
 DEAC=cloruro de dietilaluminio

TABLA 3

Ej.	Reactor de pre-contacto							Reactor de lecho fluidizado								
	Reactor de ciclo continuo	Reactor de ciclo continuo						AIR3/ (g/h)	C ₂ H ₄ (%mol)	H ₂ /C ₂ H ₄ (mol/mol)	C ₄ H ₉ /C ₄ H ₈ + C ₂ H ₄ (mol/mol)	T (min)	Rendimiento (kg/h)	Kilo m. (g/g)		
n°	cat. ejemplar	cat. (g/h)	T (°C)	Propil./cat. (g/g)	AIR3	AIR3/cat. (g/g)	THF (g/h)	T (°C)	T (min)	AIR3/ (g/h)	C ₂ H ₄ (%mol)	H ₂ /C ₂ H ₄ (mol/mol)	C ₄ H ₉ /C ₄ H ₈ + C ₂ H ₄ (mol/mol)	T (min)	Rendimiento (kg/h)	Kilo m. (g/g)
37	2	10	50	1,5	TMA	3	6	50	42	TMA/10	29	0,21	0,38	180	25	2500
38	2	10	25		ausente			ausente		TEAL/40	32	0,13	0,31	180	25	2500
39	2	10	20	3	DEAC	1	ausente	ausente		TEAL/30	30	0,13	0,28	180	25	2500
40	4	10	20	ausente	DEAC	1	3,3	ausente		TEAL/30	10	0,19	0,33	204	22	2200
41	3	20	20	ausente	DEAC	1	ausente	20	40	TEAL/30	15	0,15	0,32	96		
42	5	10	20	ausente	DEAC	1	ausente	ausente		TEAL/30	25	0,15	0,28	108	42	4200
43	6	10	20	ausente	DEAC	1	ausente	ausente		TEAL/30	29	0,16	0,28	114	40	4000
44	7	10	20	ausente		ausente		ausente		TEAL/30	21	0,15	0,28	126	35	3500

ES 2 420 879 T3

Ej.	Segundo reactor de lecho fluidizado							
n°	T (°C)	T (min)	AIR3 / (g/h)	C ₂ H ₄ (mol%)	H ₂ /C ₂ H ₄ (mol/mol)	C ₄ H ₈ /(C ₄ H ₈ +C ₂ H ₄) (mol/mol)	Rendimiento (kg/h)	Kilom. (g/g)
41	75	132	ausente	32	0,29	0,3	110	5500

TABLE 5

Ej.	Caracterización del polímero							
n°	B.D.P. (g/cm ³)	MIE (g/10')	F/E	Densidad (g/cm ³)	Unido mediante 1-buteno (% en peso)	Soluble en xileno (% en peso)	Fuerza de bloqueo (N/m)	Impacto de dardo (g)
37	0,351	0,90	28,0	0,9151	10,5	8,5	58	171
38	0,228	1,0	28,0	0,9169	10,2	9,9	91	157
39	0,241	0,97	27,0	0,9170	9,9	8,2	50	111
40	0,200	0,87	29,0	0,9204	9	8,9	40	136
41	0,308	0,91	26,0	0,9191	9,1	8,1	50	138
42	0,324	1,0	27,0	0,9178	9,6	7,4	30	134
43	0,235	0,89	26,0	0,9186	8,9	5,5	30	129
44	0,322	0,81	28,0	0,9195	8,9	6,1	70	94

5

TABLA 6
Caracterización del polímero

Ej.	Condiciones de polimerización				Caracterización del polímero								
	cat.	mg	Cocat. tipo	Donador ext. tipo	Al/DE mol	olefina- α C ₄ - g	H ₂ Bar	Rendimiento kg/g*h	C ₄ % en peso	MIE g/10'	Densidad g/cm ³	Tm °C	X.S. % en peso
47	13	19,8	TEA		-	150	1	0,9	5,3	0,2	0,924	-	6,2
48	14	22	TEA	-	-	150	1	2,2	10,6	3,5	0,9195	122,9	16,5
49	15	5,3	TEA	-	-	150	1	7,7	9,8	2,5	0,9115	121,2	18,8
50	16	20	TEA		-	150	1	9,5	16,6	2,2	0,905	120,5	29,2
51	17	9,9	TEA		-	150	1,5	8,8	6	1,1	0,9260	123,5	4,8
52	18	10,4	TMA	THF	5	150	1,5	13	6,1	0,43	0,9189	121,7	4,8
53	19	14,8	TMA	THF	5	150	1,5	5,1	5,1	0,3	0,9165	122,3	2,8
54	20	15,5	TEA+ DEAC 2/1	THF	5	180	1,5	2,3	8,5	0,7	0,921	120,6	6,7
55	21	15,4	TMA	THF	5	200	1,5	15,8	7,2	0,96	0,921	122,2	5,7

REIVINDICACIONES

1. Componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que comprende Mg, Ti, un halógeno y un compuesto donador de electrones (DE) perteneciente al grupo de éteres, aminas, cetonas, nitrilos o ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos C₁-C₂₀, caracterizado porque la proporción molar Mg/Ti es superior a 5, la proporción molar DE/Ti es superior a 3,5 y los átomos de titanio derivan de tetrahaluros de titanio o de compuestos de fórmula TiX_n(OR¹)_{4-n}, en la que 0 ≤ n ≤ 3, X es halógeno y R¹ es un grupo hidrocarburo C₁-C₁₀.
2. Componente catalizador sólido según la reivindicación 1, en el que el compuesto DE se selecciona de entre el grupo que consiste de éteres, ésteres y cetonas.
3. Componente catalizador sólido según la reivindicación 2, en el que el compuesto DE se selecciona de entre el grupo que consiste de éteres alifáticos C₂-C₂₀.
4. Componente catalizador sólido según la reivindicación 3, en el que los éteres son éteres cíclicos.
5. Componente catalizador sólido según la reivindicación 4, en el que los éteres cíclicos presentan 3 a 5 átomos de carbono.
6. Componente catalizador sólido según la reivindicación 5, en el que el éter cíclico es tetrahidrofurano.
7. Componente catalizador sólido según la reivindicación 1, en el que el éster se selecciona de entre los alquil-ésteres C₁-C₄ de ácidos monocarboxílicos.
8. Componente catalizador sólido según la reivindicación 7, en el que el éster es acetato de etilo.
9. Componente catalizador sólido según la reivindicación 1, en el que la proporción molar DE/Ti es de entre 3,7 y 40.
10. Componente catalizador sólido según la reivindicación 1, en el que la proporción molar DE/Ti es de entre 4,5 y 30.
11. Componente catalizador sólido según la reivindicación 1, en el que la proporción molar Mg/Ti es de entre 7 y 120.
12. Catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto de la reacción entre:
(a) un componente catalizador sólido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, (b) un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente, (c) un compuesto donador de electrones externo.
13. Catalizador según la reivindicación 12, en el que el compuesto de alquilo de aluminio es un trialquilo de Al.
14. Catalizador según la reivindicación 13, en el que el compuesto de alquilo de aluminio es un alquilhaluro de aluminio.
15. Catalizador según la reivindicación 12, en el que el compuesto de alquilo de aluminio es el producto obtenido mediante la mezcla de un compuesto de trialquilo de Al con un alquilhaluro de aluminio.
16. Catalizador según la reivindicación 12, en el que el compuesto donador de electrones externo es un éter alifático C₂-C₂₀.
17. Catalizador sólido según la reivindicación 16, en el que el éter es tetrahidrofurano.
18. Catalizador según la reivindicación 12, en el que el compuesto donador de electrones externo es un compuesto de silicio de fórmula R_a⁵R_b⁶Si(OR⁷)_c, en la que a es 0, c es 3, R⁶ es un grupo de alquilo ramificado o cicloalquilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, y R⁷ es metilo.
19. Catalizador según la reivindicación 12, que se obtiene mediante pre-contacto de los componentes (a), (b) y opcionalmente (c) durante un periodo de tiempo comprendido entre 0,1 y 120 minutos, a una temperatura comprendida entre 0°C y 90°C.
20. Catalizador según la reivindicación 19, en el que el pre-contacto se lleva a cabo en presencia de cantidades reducidas de olefinas, durante un periodo de tiempo de entre 1 y 60 minutos, en un diluyente líquido, a una temperatura de entre 20°C y 70°C.

- 5 21. Catalizador según la reivindicación 12, que se prepolimeriza con una o más olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es H o un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, hasta formar cantidades de polímero de entre 0,1 y hasta 1,000 g por cada gramo de componente catalizador sólido (a).
22. Procedimiento para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en las que R es hidrógeno o un radical hidrocarburo que presenta 1 a 12 átomos de carbono, que se lleva a cabo en presencia de un catalizador según una o más de las reivindicaciones 12 a 21.
- 10 23. Procedimiento según la reivindicación 22, para la preparación de un copolímero de etileno/olefina- α que presenta un contenido de olefina- α de entre 0,1% y 20% molar.
24. Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque se lleva a cabo en fase gaseosa.
- 15 25. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque se lleva a cabo según las etapas siguientes:
- 20 (i) poner en contacto los componentes catalizadores (a), (b) y opcionalmente (c) durante un periodo de tiempo comprendido entre 0,1 y 120 minutos, a una temperatura comprendida entre 0°C y 90°C , opcionalmente
- (ii) prepolimerizar con una o más olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en la que R es H o un grupo hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, hasta formar cantidades de polímero de entre 0,1 y hasta 1.000 g por cada gramo del componente catalizador sólido (a), y polimerizar en el etileno de fase gaseosa, o mezclas del mismo con olefinas- α $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en las que R es un radical hidrocarburo que presenta 1 a 10 átomos de carbono, en uno o más reactores de lecho fluidizado o mecánicamente agitado, en presencia del producto procedente de (i) o (ii).
- 25