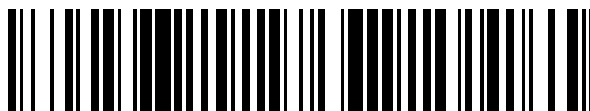


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 451 658**

51 Int. Cl.:

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

B01J 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2008 E 08772748 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2205645**

54 Título: **Procedimiento de preparación de soporte catalítico y catalizadores bimetálicos soportados para la producción de homopolímeros y copolímeros de etileno con α -olefinas, de alto y ultra-alto peso molecular y con una amplia distribución del peso molecular en procedimientos en suspensión, en masa y en fase gaseosa**

30 Prioridad:

19.10.2007 BR PI0705994

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

28.03.2014

73 Titular/es:

**BRASKEM S.A. (100.0%)
RUA ETENO 1561 COMPLEXO PETROQUIMICO
DE CAMAÇARI
42810-000 CAMAÇARI, BA, BR**

72 Inventor/es:

**MIRANDA, MARCIA SILVA LACERDA y
CUNCHA, FERNANDA OLIVEIRA VIEIRA DA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 451 658 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

Procedimiento de preparación de soporte catalítico y catalizadores bimetálicos soportados para la producción de homopolímeros y copolímeros de etileno con α -olefinas, de alto y ultra-alto peso molecular y con una amplia distribución del peso molecular en procedimientos en suspensión, en masa y en fase gaseosa

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a catalizadores bimetálicos soportados, al procedimiento de preparación de estos catalizadores bimetálicos soportados en ausencia de activadores tales como aluminóxanos o compuestos de organoboro, así como al procedimiento para el soporte catalítico, con aplicación en reacciones de homopolimerización de etileno y copolimerización de etileno con α -olefina. La invención también se refiere a los
10 productos adquiridos a partir de estos procedimientos: homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas de alto peso molecular, tales como PEAPM y PEUAPM, con amplia distribución del peso molecular, producidos de este modo. El sistema catalítico presentado en la presente solicitud de patente se puede usar en procedimientos de polimerización en suspensión, en masa y en fase gaseosa.

Antecedentes de la invención

15 Tradicionalmente, el etileno y las α -olefinas se pueden polimerizar o copolimerizar, usando sistemas catalíticos que contienen un metal de transición, tal como titanio, y un compuesto organometálico, tal como alquilaluminio. Más recientemente, los sistemas catalíticos homogéneos tales como, por ejemplo, bis(ciclopentadienil)titanio-dialquilo de metaloceno en presencia de trialkilaluminio y agua, demostraron ser activos para la polimerización de etileno. Las patentes alemanas N° 2.608.863 y 2.608.933 muestran el uso de este tipo de sistema catalítico en la polimerización
20 de etileno.

Por lo tanto, los complejos de tipo metaloceno están cobrando cada vez una mayor importancia como una nueva generación de catalizadores para la preparación de poliolefinas. Por metaloceno, se entiende complejos de metales de transición que contienen uno o más ligandos π del tipo ciclopentadienilo, sustituidos o no, tales como, por ejemplo, compuestos de tipo "sándwich" o "medio-sándwich", es decir, metal complejado a dos ligandos π o un
25 ligando π , respectivamente. Estos complejos se vuelven activos en la polimerización de olefinas cuando son activados por un compuesto organometálico también conocido como cocatalizador. Los ejemplos conocidos de cocatalizadores, ampliamente usados en la activación de metalocenos, son los aluminóxanos, en particular, el metilaluminóxano. La patente europea EP 0035242 informa sobre un procedimiento para la preparación de polímeros de etileno en presencia de sistemas catalíticos del tipo metalocenos activados por aluminóxano. En la
30 patente EP 0069951, se presenta más información sobre los sistemas catalíticos homogéneos que comprenden metaloceno y aluminóxano.

En comparación con el sistema catalítico de Ziegler-Natta convencional, los sistemas catalíticos homogéneos de metaloceno no solo presentan elevadas actividades catalíticas, sino también la capacidad de controlar las propiedades de las poliolefinas en función de los compuestos usados en su síntesis y las condiciones de reacción.
35 Sin embargo, estos sistemas catalíticos presentan la desventaja de usar un gran exceso de aluminóxanos, en relación con el contenido de metal de transición del catalizador, para obtenerse productividades aceptables. Debido al alto costo de los aluminóxanos y también a la necesidad de realizar la tarea adicional de purificación de los polímeros obtenidos, la producción de poliolefinas a escala industrial, basándose en dichos sistemas catalíticos, en general no resulta económica. Además, el uso de tolueno, que comúnmente se usa en la formulación de
40 aluminóxanos, en particular, de metilaluminóxano (denominado de aquí en adelante MAO), es cada vez menos deseable por razones toxicológicas en relación con el campo de aplicación de las poliolefinas y por razones de estabilidad de almacenamiento de las formulaciones altamente concentradas (tendencia a la formación de gel).

Otro inconveniente de estos sistemas catalíticos homogéneos es que el polímero obtenido presenta un pequeño tamaño medio de partícula y baja densidad aparente. Cuando se usan en procedimientos en fase gaseosa o en
45 suspensión, tienden a ensuciar el reactor a través de la formación de depósitos de polímero en la superficie de las paredes del reactor o del agitador.

Por lo tanto, en el intento de superar los problemas mencionados anteriormente, se colocaron dichos sistemas catalíticos homogéneos en soportes, como ya se conoce en la técnica. En la patente de EE.UU. US 5.086.025, se describe un sistema catalítico de metaloceno soportado, donde el metaloceno homogéneo se deposita sobre una
50 sílice que contiene aluminóxanos, que se obtuvo mediante la reacción de agua absorbida en sílice con trialkilaluminio. Hay descritos diferentes procedimientos para soportar catalizadores de metaloceno, por ejemplo, en las patentes WO 95/07939, WO 87/03889, WO 94/28034, EP 206794 y EP 250600, donde se usan derivados de los compuestos de aluminóxano como cocatalizadores. Además de los compuestos de aluminóxano, también se pueden usar compuestos de organoboro como catalizadores, y los documentos de patente WO 91/09882, WO 94/03506, EP
55 628574 y WO 95/15815 enseñan cómo usarlos junto con los catalizadores de metaloceno en procedimientos de soporte. Además de la cuestión del coste asociado con el uso de compuestos de aluminóxano y organoboro, el procedimiento para preparar dichos catalizadores soportados es complicado y caro.

Además del uso de catalizadores bimetalicos soportados, la técnica reconoció que se pueden obtener beneficios junto con las tecnologías de catalizadores de metaloceno y Ziegler-Natta en la producción de poliolefinas de baja presión. Dichas preparaciones, generalmente conocidas como sistemas catalíticos bimetalicos o catalizadores bimetalicos, se refieren a dos o más compuestos catalíticos usados en combinación con, al menos, un activador y, opcionalmente, con un soporte, que son útiles en la polimerización de olefinas.

La patente de EE.UU. US 5.525.678 informa sobre una composición catalítica soportada que comprende un compuesto a base de magnesio y la mezcla de un compuesto de metaloceno activado mediante un aluminóxano y un compuesto no metalocénico, tal como halocarburos o alcóxidos de Ti o V. Dicha composición es capaz de producir polímeros con una distribución de peso molecular (denominada en el presente documento DPM) amplia o bimodal en un solo reactor, visto que los presentes compuestos diferentes presentan respuestas diferentes al H₂.

La patente EP 0790259 A1 muestra que es posible obtener resinas de poliolefina monomodales y de amplia DPM usando, para ello, un catalizador soportado que contiene la mezcla isomérica de metalocenos con puente, del tipo (IndH₄)₂R"MQ₂, donde Ind es el grupo indenilo, sustituido o no, R" es el puente entre los grupos indenilo y puede ser un grupo dialquilgermanio, dialquilsilicio o siloxano, Q es un radical del tipo alquilo o arilo y M es el metal de transición seleccionado entre Ti, Zr o Hf. Esta mezcla isomérica de metalocenos necesita ser activada, previamente al procedimiento de soporte, por aluminóxano.

La patente EP 1403288 A1 presenta la preparación de catalizador soportado que contiene la mezcla de hafnoceno y otro compuesto de metaloceno o no metaloceno para obtener poliolefina con DPM amplia o multimodal donde, el hafnoceno produce una fracción de alto peso molecular y el otro compuesto de metaloceno o no metaloceno produce la fracción de bajo peso molecular. Este catalizador que contiene la mezcla mencionada debe ser activado por agentes de ionización y con capacidad de no coordinación, tales como boratos o aluminatos.

La patente US 6.664.351 reivindica la producción de copolímeros de etileno con amplia DPM a partir de una mezcla de isómeros racémicos y meso de un catalizador de metaloceno estereorrígido soportado en un soporte orgánico y activado por compuestos de tipo aluminóxano.

La patente US 6.384.144, de Basell, reivindica la producción de una mezcla de reactor obtenida a partir de una mezcla de sistemas catalíticos que comprenden compuestos de metales de transición del comienzo de la Tabla Periódica (grupos 3 a 7 de la Tabla Periódica) y metales de transición del final de la Tabla Periódica (grupos 8 a 11 de la Tabla Periódica). Esta mezcla es capaz de producir al menos dos tipos de polietilenos lineales con diferentes contenidos de ramificación, tras la activación por cocatalizadores a base de aluminóxano.

Se han usando varios sistemas catalíticos para obtener el polietileno de alto peso molecular, presentando el polímero final un peso molecular extremadamente alto. El polietileno de este tipo presenta un peso molecular que varía de 10 a 20 veces el peso molecular de un polietileno de alta densidad. Este polímero generalmente se conoce como polietileno de alto y ultra-alto peso molecular, denominado de aquí en adelante PEAPM y PEUAPM, respectivamente. El PEAPM muestra peso molecular viscosimétrico (denominado en el presente documento PMv) que puede variar entre 500.000 y 2.500.000 g/mol, mientras que el PEUAPM muestra un PMv superior a 2.500.000 g/mol.

El PEUAPM producido comercialmente a presiones y temperaturas moderadas se obtiene tradicionalmente mediante un catalizador de Ziegler-Natta, como se muestra en las patentes US 5.880.055 y BR 9.203.645A. Otra característica de estos polímeros es que muestran propiedades similares a las del HDPE convencional, como la amplia distribución del peso molecular (denominada en el presente documento DPM), con el valor de PMp/PMn en el intervalo de 4 a 20.

LG Chem., en su patente WO 06080817, reivindica la obtención de polímeros que presentan una fracción de alto peso molecular de 1.000.000 g/mol y con una alta cantidad de comonomero incorporado, obtenidos a partir de un catalizador soportado que contiene una mezcla de metalocenos con metales de transición del grupo 3 de la Tabla Periódica. Dichos catalizadores son activados por compuestos de aluminóxano o organoboro para obtener polímeros que muestran una DPM que varía entre 5 y 30.

A su vez, la patente CA 2281559 muestra que es posible obtener poliolefinas de alto y ultra-alto peso molecular a partir de catalizadores que contienen una mezcla de metaloceno y Ziegler-Natta soportado en polímeros y copolímeros de estireno.

La patente US 6.384.144 comenta que el procedimiento de polimerización puede ocurrir en fase líquida o gaseosa, pero que se prefiere el procedimiento de fase líquida.

La patente US 6.664.351 también comenta que el catalizador no solo se puede usar en la fase gaseosa, sino también en la fase líquida. La patente EP 00676418 A1, a su vez, habla sobre que el procedimiento de polimerización se realiza preferentemente en fase gaseosa.

El documento WO 2005/037874 desvela, en el ejemplo de fabricación 2, un procedimiento que tiene ciertas similitudes con el procedimiento de la presente reivindicación 1, pero que difiere en que se usa aluminóxano en la

etapa e) para preparar el soporte y en que se usa etanol como disolvente para el cloruro de magnesio. Además, no desvela ningún catalizador bimetálico.

Los documentos EP 0 408 750, US 5 192 731 y EP 0 494 084, desvelan, en el ejemplo 1 de cada uno, procedimientos en los que se usa un alcohol en la etapa b).

- 5 El documento EP 2 003 151 desvela un procedimiento en el que se usa un disolvente no polar en la etapa b). Además, se refiere a catalizadores de Ziegler-Natta que no son bimetálicos.

El documento WO 96/09328 desvela, en los ejemplos 1 y 2, catalizadores bimetálicos. El compuesto de magnesio se disuelve en un alcohol y la sílice no se hace reaccionar con ningún compuesto organometálico. Además, el activador es un aluminóxano.

- 10 Por lo tanto, las referencias en el estado de la técnica, consideradas por sí solas o en combinación, no describen ni sugieren un procedimiento para preparar catalizadores bimetálicos soportados destinados a reacciones de polimerización de etileno y copolimerización de etileno con α -olefinas a partir de una mezcla de dos metales de transición soportados en un soporte catalítico y un activador con base de compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica y que no son aluminóxanos ni organoboro, donde el primer compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de la grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos como monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y el segundo compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos como halogenuros, alquilo, alcoxi o monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y que producen homopolímeros y copolímeros de etileno con α -olefinas con alto peso molecular (PEAPM), y homopolímeros y copolímeros de etileno con α -olefinas con ultra-alto peso molecular (PEUAPM), con una amplia distribución de peso molecular, usado en procedimientos en suspensión, en masa y en fase gaseosa, como se describe y reivindica en la presente solicitud.

- Los homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno obtenidos con α -olefinas muestran un alto peso molecular en presencia de los catalizadores bimetálicos soportados mencionados. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de catalizadores bimetálicos soportados, a partir de una mezcla de dos metales de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica soportados sobre un soporte catalítico y un compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, y que no son aluminóxanos ni compuestos de organoboro, donde el primer compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos como monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y el segundo compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos como halogenuros, alquilo, alcoxi o monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, para la homopolimerización de etileno y la copolimerización de etileno con α -olefinas, a partir de un soporte catalítico preparado en ausencia de activadores tales como aluminóxanos o compuestos a base de organoboro. Más específicamente, la presente invención también se refiere a un procedimiento para producir homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con α -olefinas con alto peso molecular y ultra-alto peso molecular, tales como PEAPM y PEUAPM, con una amplia DPM, en presencia de los mencionados catalizadores bimetálicos soportados sobre un soporte catalítico y preparados en ausencia de activadores tales como aluminóxanos o compuestos a base de organoboro. La invención también se refiere al soporte catalítico preparado en ausencia de activadores tales como aluminóxanos o compuestos a base de organoboro, a los catalizadores bimetálicos soportados obtenidos a partir de una mezcla de 2 o más catalizadores de metaloceno basados en metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Periódica Tabla, que contienen ligandos como monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, o una mezcla de catalizador de Ziegler-Natta basado en metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica y un catalizador de metaloceno basado en metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica, que contienen ligandos como monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, a los homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas, alto peso molecular y ultra-alto peso molecular, tales como PEAPM y PEUAPM, y amplia DPM, y a los procedimientos de polimerización para producir homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas con alto peso molecular y ultra-alto peso molecular en presencia de los catalizadores bimetálicos soportados mencionados y en ausencia de activadores tales como aluminóxanos o compuestos a base de organoboro.

Sumario de la invención

- La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de catalizadores bimetálicos soportados obtenidos a partir de una mezcla de dos metales de transición soportados en un soporte catalítico y un activador a base de compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica y que no es aluminóxanos ni compuestos de organoboro, donde el primer compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos como monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y el segundo compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos como halogenuros, alquilo, alcoxi o monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no.

El procedimiento para la obtención de los catalizadores bimetalicos soportados de la presente invención implica la reacción entre (1) el soporte catalítico y (2) el producto de reacción entre 2 metales de transición donde el primer compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y el segundo compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y (3) un activador a base de compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica y que no son aluminóxano ni compuestos de organoboro.

El procedimiento de preparación de la presente invención para la obtención del soporte catalítico comprende las siguientes etapas:

- a) impregnación de una sílice, térmicamente activada, usando una solución de compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, no estando el compuesto organometálico seleccionado de entre un compuesto de aluminóxano y un compuesto de organoboro;
- b) preparación de una solución de uno o más compuestos a base de magnesio con un disolvente polar, a excepción de alcoholes;
- c) impregnación de la sílice obtenida en (a) usando la solución preparada en (b);
- d) eliminación del disolvente polar al vacío;
- e) reacción del sólido obtenido en (d) con una solución de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, no estando el compuesto organometálico seleccionado de entre un compuesto de aluminóxano y un compuesto de organoboro.

El procedimiento de la presente invención de preparación de catalizadores bimetalicos soportados comprendía las siguientes etapas:

- f) reacción de un primer complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, con un segundo compuesto de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, en un disolvente orgánico inerte;
- g) reacción del producto sólido obtenido en (f) con la solución de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica en un disolvente orgánico inerte, no estando el compuesto organometálico seleccionado de entre un compuesto de aluminóxano y un compuesto de organoboro;
- h) reacción del producto sólido obtenido en (e) con el producto en la solución obtenida en (g);
- i) opcionalmente, reacción entre el sólido obtenido en (h) con un agente halogenante.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de un soporte catalítico a base de sílice tratada térmicamente con una solución del compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, y que no es un compuesto de aluminóxano ni organoboro, y posteriormente tratada con una solución de compuesto a base de magnesio con un disolvente polar.

La presente invención también proporciona un procedimiento para la obtención de un soporte catalítico donde se realiza un tratamiento adicional con una solución de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, y que no son un aluminóxano ni compuestos de organoboro.

La presente invención también proporciona un procedimiento para la producción de un producto de reacción entre 2 metales de transición, donde el primer compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y el segundo compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no.

La presente invención también proporciona un procedimiento para la preparación de un producto de reacción entre una solución de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, y que no son un aluminóxano ni compuestos de organoboro, y el producto obtenido en la reacción entre 2 metales de transición, donde el primer compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y el segundo compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no.

La presente invención también proporciona la reacción entre el soporte catalítico, previamente preparado, con el producto obtenido a partir de la reacción entre una solución de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, y que no son aluminóxano ni compuestos de organoboro, y el producto obtenido en la reacción entre 2 metales de transición donde el primer compuesto de metal de transición es preferentemente

5 un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y el segundo compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no.

10 La presente invención también proporciona una reacción entre el sólido obtenido anteriormente y un agente halogenante. La presente invención también proporciona catalizadores bimetalicos soportados obtenidos a partir de una mezcla de dos metales de transición soportados en un soporte catalítico y un activador a base de compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica y que no es aluminóxano ni compuestos de organoboro, donde el primer compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene grupos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y el segundo compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene grupos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, especialmente adecuado para la producción de homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas con alto peso molecular y ultra-alto peso molecular, tales como PEAPM y PEUAPM con una amplia DPM.

15 La presente invención también proporciona la preparación de homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas, con α -olefinas de alto peso molecular (PEAPM) y ultra-alto peso molecular (PEUAPM), a partir del catalizador bimetalico soportado mencionado anteriormente.

20 Tras el procedimiento de preparación de los catalizadores, desde el soporte catalítico, como se ha mencionado anteriormente, junto con los catalizadores bimetalicos soportados, adquiridos de acuerdo con el procedimiento ya descrito en el presente informe, el catalizador bimetalico soportado se pone en contacto con el cocatalizador, que es un compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica y no es aluminóxano ni compuestos de organoboro, y se usa para activar el catalizador bimetalico soportado. Esta mezcla de catalizador bimetalico soportado y cocatalizador se pone en contacto con etileno y, alternativamente, con una α -olefina a una temperatura que varía de 25 °C a 100 °C, preferentemente entre 50 °C y 80 °C, y una presión que puede variar de 1 a 10 atmósferas, preferentemente entre 3 y 7 atmósferas, durante un tiempo que puede variar de 30 minutos a 8 horas, preferentemente entre 1 y 5 horas y, a continuación, los productos se obtienen en las condiciones especificadas anteriormente, es decir, homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefina con alto peso molecular, tales como PEAPM y PEUAPM, con una amplia DPM.

Descripción detallada de las modalidades preferidas

A lo largo del presente informe, los siguientes términos tienen el siguiente significado:

35 PEAD: polietileno de alta densidad
 PEAPM: homopolímero o copolímero de etileno de alto peso molecular
 PEUAPM: homopolímero o copolímero de etileno de ultra-alto peso molecular
 PELBD: polietileno lineal de baja densidad
 TEAL: trietilaluminio
 40 TMAL: trimetilaluminio
 TIBAL: triisobutilaluminio
 TNHAL: tri-*n*-hexilaluminio
 DEAC: cloruro de dietilaluminio
 THF: tetrahidrofurano
 Cp: ligando ciclopentadienilo
 Ind: ligando indenilo
 45 Flu: ligando de fluorenilo
 Me: grupo metilo
 nBu: grupo n-butilo
 Contenido de Ti: cantidad, en % en peso, de titanio del catalizador de metaloceno soportado, determinada por análisis colorimétrico en un espectrómetro de ultravioleta Cary 100 de Varian.
 50 Contenido de Hf: cantidad, en % en peso, de hafnio del catalizador de metaloceno soportado, determinada por fluorescencia de rayos X usando un espectrómetro de Bruker modelo S4.
 Contenido de Mg: porcentaje, en % en peso, de magnesio del soporte catalítico o catalizador de metaloceno soportado, determinada por espectroscopia de absorción atómica usando un espectrómetro Spectraa 110 de Varian.
 55 Contenido de Al: cantidad, en % en peso, de aluminio del soporte catalítico o catalizador de metaloceno soportado, determinado por espectroscopia de absorción atómica usando un espectrómetro Spectraa 110 de Varian.
 Contenido de Cl: cantidad, en % en peso, de cloro del catalizador de metaloceno soportado, determinada por valoración.
 60 Contenido de THF: cantidad, en % en peso, de tetrahidrofurano sobre el soporte catalítico o catalizador de metaloceno soportado, medida por cromatografía de gases en un equipo CP 6800 de Varian.

Al/M: proporción molar entre el aluminio y el metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla periódica de la proporción molar de catalizador de metaloceno soportado.

Al/THF: proporción molar entre el aluminio y el tetrahidrofurano del soporte catalítico.

5 A: actividad catalítica de la homopolimerización de etileno y copolimerización de etileno con α -olefinas, en Kg de PE/g de catalizador.

V_{C4} = volumen, en ml, de buteno-1 añadido al reactor para la copolimerización de etileno.

V_{Cn} = volumen, en ml, de α -olefina añadida al reactor para la copolimerización de etileno, donde n puede variar de 3 a 12.

10 D_{50} : diámetro medio de partícula del soporte catalítico o catalizadores de metaloceno soportados, determinado de acuerdo con un procedimiento basado en el principio de difracción óptica de la luz láser monocromática, usando un aparato Mastersizer 2000.

TFP: representa la cantidad de partículas finas, en % en peso, del polímero mediante el procedimiento de tamizado donde este contenido se mide a partir de la siguiente ecuación 1:

15
$$TFP = MFG \times 100/MA$$
 Ecuación 1

donde,

MFG = masa de partículas finas retenidas en un tamiz 120 y en el fondo;

20 MA = masa total de la muestra de polímero;

100 = factor de conversión.

D.A.: representa la densidad aparente del polímero, en g/cm^3 , medida mediante el procedimiento ASTM D-1895.

TE: representa el tiempo de flujo de los polímeros, en segundo/s, determinado a partir del procedimiento que consiste en dejar que la muestra fluya por efecto de la gravedad a través de un embudo con dimensiones definidas y medir el tiempo total de flujo.

25 D.P.: representa la densidad en el moldeado, en g/cm^3 , y medida mediante el procedimiento ASTM D-792.

T_{m2} : representa la temperatura de fusión, en $^{\circ}C$, del polímero determinada mediante calorimetría diferencial de barrido realizada en el equipo DSC-2010 de Thermal Analysis Instruments.

η : representa la viscosidad intrínseca del polímero, en dUg, determinada por ASTM D-4020.

30 PMv: representa el peso molecular del polímero viscosimétrico calculado por la ecuación de Margolies contenida en la norma ASTM D-4020.

DPM: representa la distribución del peso molecular del polímero (Pmp/PMn), determinada a partir de la curva de GPC realizada en un equipo GPC 150C de Waters dotado de un detector del índice de refracción.

C_n^- : representa el porcentaje en peso (% en peso), de α -olefina ligada a la cadena de polímero, determinado mediante RMN de ^{13}C , donde n puede variar de 3 a 12 y representa el número de átomos de carbono presentes

35 en la α -olefina.

Como se usa en la presente patente, en referencia a la Tabla Periódica de Elementos, el nuevo esquema de numeración de la Tabla Periódica se usa como en la referencia "CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS" (David R. Lide ed., CRC Press 81.sup.st ed. 2000).

40 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de catalizadores bimetálicos soportados obtenidos a partir de la mezcla de dos metales de transición soportados en un soporte catalítico y un activador a base de compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica y que no son aluminóxano ni compuestos de organoboro, donde el primer compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y el segundo compuesto de metal de transición es preferentemente

45 un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, la aplicación en reacciones de homopolimerización de etileno y copolimerización de etileno con α -olefinas y los homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas con alto peso molecular producidas de esta manera como PEAPM y PEUAPM.

50 El procedimiento para la obtención de catalizadores bimetálicos soportados de la presente invención implica la reacción entre (1) un soporte catalítico y (2) el producto de reacción entre 2 metales de transición donde el primer compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y el segundo compuesto de metal de transición es preferentemente un complejo de metal de transición de los

55 grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y (3) un activador a base de compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica y que no son aluminóxano ni compuestos de organoboro.

El procedimiento de la presente invención de preparación del soporte catalítico comprendía las siguientes etapas:

60 a) impregnación de una sílice, térmicamente activada, usando una solución de compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, no estando el compuesto organometálico

- seleccionado de entre un compuesto de aluminóxano y un compuesto de organoboro;
- b) preparación de una solución de uno o más compuestos a base de magnesio con un disolvente polar, no estando el compuesto organometálico seleccionado de entre un compuesto de aluminóxano y un compuesto de organoboro;
- 5 c) impregnación de la sílice obtenida en (a) usando la solución preparada en (b);
- d) eliminación del disolvente polar al vacío;
- e) reacción del sólido obtenido en (d) con una solución de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, no estando el compuesto organometálico seleccionado de entre un compuesto de aluminóxano y un compuesto de organoboro.
- 10 El procedimiento de la presente invención de preparación de catalizadores bimetálicos soportados comprendía las siguientes etapas:
- f) reacción de un primer complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, con un segundo compuesto de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, en un disolvente orgánico inerte;
- 15 g) reacción del producto sólido obtenido en (f) con la solución de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica en un disolvente orgánico inerte, no estando el compuesto organometálico seleccionado de entre un compuesto de aluminóxano y un compuesto de organoboro;
- 20 h) reacción del producto sólido obtenido en (e) con el producto en la solución obtenida en (g);
- i) opcionalmente, reacción entre el sólido obtenido en (h) con un agente halogenante.

En la etapa (a) del procedimiento para la preparación del soporte catalítico de la presente invención, el soporte preferible usado fue sílice, siendo ésta microesferoidal y presentando las siguientes características: diámetro medio de partícula (D_{50}) entre 0,5 y 80 μm , preferentemente entre 1 y 60 μm , un área superficial de entre 50 y 500 m^2/g , preferentemente de entre 100 y 300 m^2/g , un volumen de los poros de entre 1,0 y 2,0 ml/g , preferentemente de entre 1,5 y 1,8 ml/g , un diámetro medio de los poros de entre 10 y 40 nm , preferentemente de entre 20 y 30 nm . Esta sílice se debe someter a un tratamiento térmico antes de su uso en la preparación del soporte catalítico. Dicho tratamiento se debe realizar en atmósfera inerte, a una temperatura que varía de 100 a 800 $^{\circ}\text{C}$, durante un período de 1 a 20 h. Tras este tratamiento térmico, el contenido restante de grupos OH de la superficie de la sílice varía de 0,1 a 2 mmol de OH por g de sílice, preferentemente entre 0,5 y 1,5 mmol por g de sílice.

En la etapa (a) del procedimiento para la preparación del soporte catalítico de la presente invención, la impregnación de la sílice se realiza preferentemente suspendiendo la sílice, previamente tratada térmicamente, en una proporción que varía entre 10 y 20 partes en peso por cada 100 partes en volumen de la solución de compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, y manteniendo en agitación a una temperatura que puede variar entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición de la solución de compuesto organometálico de la grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, preferentemente entre 25 $^{\circ}\text{C}$ y 60 $^{\circ}\text{C}$, durante un período de 30 a 120 minutos, preferentemente de entre 50 y 70 minutos.

Los compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica más adecuados para su uso en la etapa (a) son compuestos de alquilaluminio y halocarburos de alquilaluminio. Los ejemplos específicos de dichos compuestos son trimetilaluminio (TMAL), trietilaluminio (TEAL), tri-isobutilaluminio (TIBAL), tri-n-hexilaluminio (TNHAL), tri-n-octilaluminio (TNOAL), cloruro de dimetilaluminio (DMAC), dicloruro de metilaluminio (MADC), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dicloruro de etilaluminio (EADC), cloruro de di-isobutilaluminio (DIBAC), dicloruro de isobutilaluminio (MONIBAC), *n*-butiletilmagnesio (BEM) y de di-n-hexilmagnesio (DNHM). Estos compuestos se pueden usar concentrados o preferentemente disueltos en un disolvente orgánico de tipo hidrocarburo alifático.

Los hidrocarburos alifáticos usados como disolventes para preparar la solución de compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica pueden presentar entre 4 y 50 átomos de carbono, preferentemente entre 6 y 20 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de estos hidrocarburos alifáticos usados como disolventes son n-hexano, n-heptano, isopentano, n-octano, isoparafina y, más preferentemente, n-hexano, isopentano y n-heptano.

En la etapa (a) del procedimiento para la preparación del soporte catalítico de la presente invención, la etapa de impregnación de la solución de compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, se realiza usando una cantidad de compuesto organometálico en un intervalo de 0,01 a 1 mmol del metal perteneciente a los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica por mol de grupos OH presentes en la superficie de la sílice, preferentemente entre 0,1 y 0,7 mmol del metal perteneciente a la grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica por mol de grupos OH presentes en la superficie de la sílice.

Al final de la etapa de impregnación de sílice con la solución del compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, se puede recuperar la sílice tratada tras la eliminación del líquido presente en la etapa (a) mediante diferentes procedimientos habituales, tales como decantación y sifonación, filtración y eliminación de vacío. La temperatura de funcionamiento en esta etapa puede variar entre la temperatura

ambiente y la temperatura de ebullición del hidrocarburo alifático usado como disolvente, preferentemente a temperatura ambiente. La sílice seca se usa directamente en la siguiente etapa.

- De acuerdo con la presente invención, en la etapa (b) del procedimiento, se obtiene un compuesto líquido a partir de la solubilización de, al menos, un compuesto a base de magnesio, seleccionado entre halocarburo de magnesio, alcoxihalocarburo de magnesio, alquilhalocarburo de magnesio, dialquilmagnesio y dialcoximagnesio y un disolvente polar. Generalmente, es necesario calentar la mezcla de estos compuestos hasta una temperatura que varía de 25 °C a 150 °C, preferentemente de 40 °C a 100 °C, durante un período de 0,5 a 10 horas, preferentemente entre 1 y 5 horas. La solución que contiene los compuestos mencionados se tiene que preparar con agitación turbulenta y en condiciones inertes.
- 5 El compuesto a base de magnesio más adecuado, seleccionado entre halocarburo de magnesio, alcoxihalocarburo de magnesio, alquilhalocarburo de magnesio, dialquilmagnesio y dialcoximagnesio para su uso en la etapa b) son dicloruro de magnesio ($MgCl_2$), etoxicloruro de magnesio ($Mg(OCH_2CH_3)Cl$), etilcloruro de magnesio ($Mg(CH_2CH_3)Cl$), dietilmagnesio ($Mg(CH_2CH_3)_2$), dietoximagnesio ($Mg(OCH_2CH_3)_2$). Se usa preferentemente el dicloruro de magnesio, $MgCl_2$.
- 10 Los disolventes polares más apropiados para la solubilización de, al menos, un compuesto a base de magnesio, seleccionado entre halocarburo de magnesio, alcoxihalocarburo de magnesio, alquilhalocarburo de magnesio, dialquilmagnesio y dialcoximagnesio de la etapa (b) se seleccionan entre éteres y cetonas. Los ejemplos específicos de estos disolventes polares son éter etílico, tetrahidrofurano y metiletilcetona, más preferentemente tetrahidrofurano.
- 15 La cantidad de compuesto a base de magnesio usada en la preparación de la solución descrita en la etapa (b) corresponde a un intervalo de 0,002 a 0,2 g de compuesto de magnesio por g de sílice.

- En la etapa (c), la sílice obtenida en la etapa (a) se pone en contacto con la solución obtenida en la etapa (b). La impregnación que tiene lugar en esta etapa se realiza suspendiendo de 10 a 20 partes en peso de sílice, obtenida en la etapa (a), por cada 100 partes en volumen de la solución obtenida en la etapa (b). La suspensión se mantiene en agitación a una temperatura que varía de la temperatura ambiente a la temperatura de ebullición del disolvente polar usado en la etapa (b), preferentemente entre 50 °C y 100 °C durante un período de 30 a 300 minutos, preferentemente entre 60 y 240 minutos. Después de este período, en la etapa (d), se elimina al vacío el disolvente polar usado en la solución de la etapa (b). El disolvente polar que permanece en el sólido obtenido en (d) tras la eliminación al vacío debe permanecer entre el 7 y 15 % en peso, preferentemente entre el 8 y 12 % en peso.
- 25 En la etapa (e) del procedimiento para la preparación del soporte catalítico de la presente invención, el sólido obtenido en (d) se suspende en un disolvente orgánico inerte tal como hexano o heptano, y esto se pone en contacto con uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, con el fin de eliminar el contenido de disolvente polar que queda del sólido. La proporción molar entre el compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica y el disolvente polar que queda en el sólido varía entre 0,1 y 3, preferentemente entre 0,3 y 1,5. La reacción entre los compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica y el disolvente polar que queda en el sólido se realiza en agitación a una temperatura que puede variar entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición de la solución de compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, preferentemente entre 25 °C y 60 °C, durante un período de 30 a 300 minutos, preferentemente entre 50 y 120 minutos.
- 30
- 35

- 40 Los compuestos organometálicos de los grupos 2 y 13 de la Tabla Periódica más apropiados que se usarán en la etapa e) son compuestos de alquilaluminio y halocarburos de alquilaluminio. Los ejemplos específicos de dichos compuestos son trimetilaluminio (TMAL), trietilaluminio (TEAL), tri-isobutilaluminio (TIBAL), tri-n-hexilaluminio (TNHAL), tri-n-octilaluminio (TNOAL), cloruro de dimetilaluminio (DMAC), dicloruro de metilaluminio (MADC), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dicloruro de etilaluminio (EADC), cloruro de diisobutilaluminio (DIBAC), dicloruro de isobutilaluminio (MONIBAC), etilmagnesiobutilo (BEM), octilmagnesiobutilo (BOMAG), cloruro de metilmagnesio y cloruro de etilmagnesio. Estos compuestos se pueden usar concentrados o preferentemente disueltos en un disolvente orgánico del tipo hidrocarburo alifático.
- 45

- 50 Cuando se usa más de un compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica en la etapa (e), los diferentes compuestos se pueden suministrar en la misma solución o en soluciones separadas, al mismo tiempo o en adiciones posteriores.

El soporte catalítico de la presente invención obtenido al final de la etapa (e) puede presentar en su composición un contenido restante de disolvente polar que puede variar entre el 1 y 8 % en peso.

- 55 En la etapa (f) del procedimiento para la preparación de los catalizadores bimetálicos soportados, el primer compuesto de metal de transición de los grupos 4 y 5 de la tabla periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, se pone en contacto con el segundo metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, usando, como medio de reacción, un disolvente orgánico inerte de tipo hidrocarburo alifático o aromático, preferentemente alifático. La mezcla se pone en

agitación a una temperatura que varía de la temperatura ambiente a la temperatura de ebullición del disolvente orgánico usado, preferentemente entre 30 °C y 150 °C

5 El primer compuesto de metal de transición usado para este propósito es compuesto de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica, preferentemente del grupo 4, tal como, por ejemplo, Ti, Zr y Hf. Dichos complejos presentan ligandos orgánicos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo que pueden estar sustituidos o no, es decir, dichos grupos son anillos aromáticos mononucleares que están ligados al metal de transición por un enlace π . Puede haber otros ligandos unidos al metal de transición tales como halógenos y grupos alcoxi, preferentemente cloruros y metoxi, respectivamente.

10 El primer compuesto de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, usado en la presente invención se obtiene de un compuesto de fórmula 1:

[L] - MQ₃ Fórmula 1

donde

15 **M** es un metal de transición de los grupos 4 o 5;
Q, que puede ser igual o diferente, es un radical halógeno, radical arilo, radical alquilo que contiene entre 1 y 5 átomos de carbono o un radical alcoxi que contiene entre 1 y 5 átomos de carbono;
L es un ligando voluminoso del tipo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no por hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alqueno, alquilarilo, arilalquilo o arilalqueno, ligado al metal de transición por un enlace π .

20 De acuerdo con los ejemplos incorporados en la presente invención, los ejemplos que representan, pero sin limitación, los compuestos que tienen la fórmula 1 incluyen CpTiCl₃, CpZrCl₃, CpHfCl₃, CpVCl₃, CpTi(Me)₃, CpZr(Me)₃, CpHf(Me)₃, CpTi(OMe)₃, CpZr(OMe)₃, CpHf(OMe)₃, CpTi(OEt)₃, CpZr(OEt)₃, CpHf(OEt)₃, IndTiCl₃, IndZrCl₃, IndHfCl₃, IndVCl₃, IndTi(Me)₃, IndZr(Me)₃, IndHf(Me)₃, IndTi(OMe)₃, IndZr(OMe)₃, IndHf(OMe)₃, IndTi(OEt)₃, IndZr(OEt)₃, IndHf(OEt)₃, FluTiCl₃, FluZrCl₃, FluHfCl₃, FluVCl₃, FluTi(Me)₃, FluZr(Me)₃, FluHf(Me)₃, FluTi(OMe)₃, FluZr(OMe)₃, FluHf(OMe)₃, FluTi(OEt)₃, FluZr(OEt)₃, FluHf(OEt)₃, (MeCp)TiCl₃, (MeCp)ZrCl₃, (MeCp)HfCl₃, (MeCp)VCl₃, (MeCp)Ti(Me)₃, (MeCp)Zr(Me)₃, (MeCp)Hf(Me)₃, (MeCp)Ti(OMe)₃, (MeCp)Zr(OMe)₃, (MeCp)Hf(OMe)₃, (MeCp)Ti(OEt)₃, (MeCp)Zr(OEt)₃, (MeCp)Hf(OEt)₃, (nBuCp)TiCl₃, (nBuCp)ZrCl₃, (nBuCp)HfCl₃, (nBuCp)VCl₃, (nBuCp)Ti(Me)₃, (nBuCp)Zr(Me)₃, (nBuCp)Hf(Me)₃, (nBuCp)Ti(OCH₃)₃, (nBuCp)Zr(OCH₃)₃, (nBuCp)Hf(OCH₃)₃, (nBuCp)Ti(OEt)₃, (nBuCp)Zr(OEt)₃, (nBuCp)Hf(OEt)₃, (Me₅Cp)TiCl₃, (Me₅Cp)ZrCl₃, (Me₅Cp)HfCl₃, (Me₅Cp)VCl₃, (Me₅Cp)Ti(Me)₃, (Me₅Cp)Zr(Me)₃, (Me₅Cp)Hf(Me)₃, (Me₅Cp)Ti(OMe)₃, (Me₅Cp)Zr(OMe)₃, (Me₅Cp)Hf(OMe)₃, (Me₅Cp)Ti(OEt)₃, (Me₅Cp)Zr(OEt)₃, (Me₅Cp)Hf(OEt)₃, (4,7-Me₂Ind)TiCl₃, (4,7-Me₂Ind)ZrCl₃, (4,7-Me₂Ind)HfCl₃, (4,7-Me₂Ind)VCl₃, (4,7-Me₂Ind)Ti(Me)₃, (4,7-Me₂Ind)Zr(Me)₃, (4,7-Me₂Ind)Hf(Me)₃, (4,7-Me₂Ind)Ti(OMe)₃, (4,7-Me₂Ind)Zr(OMe)₃, (4,7-Me₂Ind)Hf(OMe)₃, (4,7-Me₂Ind)Ti(OEt)₃, (4,7-Me₂Ind)Zr(OEt)₃, (4,7-Me₂Ind)Hf(OEt)₃, (2-MeInd)TiCl₃, (2-MeInd)ZrCl₃, (2-MeInd)HfCl₃, (2-MeInd)VCl₃, (2-MeInd)Ti(Me)₃, (2-MeInd)Zr(Me)₃, (2-MeInd)Hf(Me)₃, (2-MeInd)Ti(OMe)₃, (2-MeInd)Zr(OMe)₃, (2-MeInd)Hf(OMe)₃, (2-MeInd)Ti(OEt)₃, (2-MeInd)Zr(OEt)₃, (2-MeInd)Hf(OEt)₃, (2-arilInd)TiCl₃, (2-arilInd)ZrCl₃, (2-arilInd)HfCl₃, (2-arilInd)VCl₃, (2-arilInd)Ti(Me)₃, (2-arilInd)Zr(Me)₃, (2-arilInd)Hf(Me)₃, (2-arilInd)Ti(OMe)₃, (2-arilInd)Zr(OMe)₃, (2-arilInd)Hf(OMe)₃, (2-arilInd)Ti(OEt)₃, (2-arilInd)Zr(OEt)₃, (2-arilInd)Hf(OEt)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)TiCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)ZrCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)HfCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)VCl₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Ti(Me)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Zr(Me)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Hf(Me)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Ti(OMe)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Zr(OMe)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Hf(OMe)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Ti(OEt)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Zr(OEt)₃, (4,5,6,7-H₄Ind)Hf(OEt)₃, (9-MeFlu)TiCl₃, (9-MeFlu)ZrCl₃, (9-MeFlu)HfCl₃, (9-MeFlu)VCl₃, (9-MeFlu)Ti(Me)₃, (9-MeFlu)Zr(Me)₃, (9-MeFlu)Hf(Me)₃, (9-MeFlu)Ti(OMe)₃, (9-MeFlu)Zr(OMe)₃, (9-MeFlu)Hf(OMe)₃, (9-MeFlu)Ti(OEt)₃, (9-MeFlu)Zr(OEt)₃, (9-MeFlu)Hf(OEt)₃.

45 El segundo compuesto de metal de transición usado para esta preparación es un compuesto de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica, preferentemente del grupo 4, tal como, por ejemplo, Ti, Zr y Hf. Dichos complejos presentan ligandos orgánicos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, es decir, dichos grupos son anillos aromáticos mononucleares que están ligados al metal de transición por un enlace π .

El segundo compuesto de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, usado en la presente invención se obtiene a partir del compuesto de fórmula 2:

50 **[L] - MQ₃ Fórmula 2**

donde

M es un metal de transición de los grupos 4 o 5;
Q, que puede ser igual o diferente, es un radical halógeno, radical arilo, radical alquilo que contiene entre 1 y 5 átomos de carbono o un radical alcoxi que contiene entre 1 y 5 átomos de carbono;
 55 **L'** es un ligando orgánico que puede ser un halocarburo, un alquilo, un alcoxi o un ligando voluminoso del tipo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no por hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alqueno, alquilarilo, arilalquilo o arilalqueno, ligado al metal de transición por un enlace π

De acuerdo con los ejemplos incorporados en la presente invención, los ejemplos que representan, pero sin limitación, los compuestos que tienen la fórmula 2 incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OnBu)_4$, $Ti(OiPr)_4$, $Ti(OMe)_4$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OiPr)_2Cl_2$, $Ti(OMe)_2Cl_2$, $Zr(OnBu)_4$, $Zr(OiPr)_4$, $Zr(OMe)_4$, $Zr(OnBu)_2Cl_2$, $Zr(OiPr)_2Cl_2$, $Zr(OMe)_2Cl_2$, $CpTiCl_3$, $CpZrCl_3$, $CpHfCl_3$, $CpVCl_3$, $CpTi(Me)_3$, $CpZr(Me)_3$, $CpHf(Me)_3$, $CpTi(OMe)_3$, $CpZr(OMe)_3$, $CpHf(OMe)_3$, $CpTi(OEt)_3$, $CpZr(OEt)_3$, $CpHf(OEt)_3$, $IndTiCl_3$, $IndZrCl_3$, $IndHfCl_3$, $IndVCl_3$, $IndTi(Me)_3$, $IndZr(Me)_3$, $IndHf(Me)_3$, $IndTi(OMe)_3$, $IndZr(OMe)_3$, $IndHf(OMe)_3$, $IndTi(OEt)_3$, $IndZr(OEt)_3$, $IndHf(OEt)_3$, $FluTiCl_3$, $FluZrCl_3$, $FluHfCl_3$, $FluVCl_3$, $FluTi(Me)_3$, $FluZr(Me)_3$, $FluHf(Me)_3$, $FluTi(OMe)_3$, $FluZr(OMe)_3$, $FluHf(OMe)_3$, $FluTi(OEt)_3$, $FluZr(OEt)_3$, $FluHf(OEt)_3$, $(MeCp)TiCl_3$, $(MeCp)ZrCl_3$, $(MeCp)HfCl_3$, $(MeCp)VCl_3$, $(MeCp)Ti(Me)_3$, $(MeCp)Zr(Me)_3$, $(MeCp)Hf(Me)_3$, $(MeCp)Ti(OMe)_3$, $(MeCp)Zr(OMe)_3$, $(MeCp)Hf(OMe)_3$, $(MeCp)Ti(OEt)_3$, $(MeCp)Zr(OEt)_3$, $(MeCp)Hf(OEt)_3$, $(nBuCp)TiCl_3$, $(nBuCp)ZrCl_3$, $(nBuCp)HfCl_3$, $(nBuCp)VCl_3$, $(nBuCp)Ti(Me)_3$, $(nBuCp)Zr(Me)_3$, $(nBuCp)Hf(Me)_3$, $(nBuCp)Ti(OCH_3)_3$, $(nBuCp)Zr(OCH_3)_3$, $(nBuCp)Hf(OCH_3)_3$, $(nBuCp)Ti(OEt)_3$, $(nBuCp)Zr(OEt)_3$, $(nBuCp)Hf(OEt)_3$, $(Me_5Cp)TiCl_3$, $(Me_5Cp)ZrCl_3$, $(Me_5Cp)HfCl_3$, $(Me_5Cp)VCl_3$, $(Me_5Cp)Ti(Me)_3$, $(Me_5Cp)Zr(Me)_3$, $(Me_5Cp)Hf(Me)_3$, $(Me_5Cp)Ti(OMe)_3$, $(Me_5Cp)Zr(OMe)_3$, $(Me_5Cp)Hf(OMe)_3$, $(Me_5Cp)Ti(OEt)_3$, $(Me_5Cp)Zr(OEt)_3$, $(Me_5Cp)Hf(OEt)_3$, $(4,7-Me_2Ind)TiCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)ZrCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)HfCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)VCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)Ti(Me)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Zr(Me)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Hf(Me)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Ti(OMe)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Zr(OMe)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Hf(OMe)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Ti(OEt)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Zr(OEt)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Hf(OEt)_3$, $(2-MeInd)TiCl_3$, $(2-MeInd)ZrCl_3$, $(2-MeInd)HfCl_3$, $(2-MeInd)VCl_3$, $(2-MeInd)Ti(Me)_3$, $(2-MeInd)Zr(Me)_3$, $(2-MeInd)Hf(Me)_3$, $(2-MeInd)Ti(OMe)_3$, $(2-MeInd)Zr(OMe)_3$, $(2-MeInd)Hf(OMe)_3$, $(2-MeInd)Ti(OEt)_3$, $(2-MeInd)Zr(OEt)_3$, $(2-MeInd)Hf(OEt)_3$, $(2-arilInd)TiCl_3$, $(2-arilInd)ZrCl_3$, $(2-arilInd)HfCl_3$, $(2-arilInd)VCl_3$, $(2-arilInd)Ti(Me)_3$, $(2-arilInd)Zr(Me)_3$, $(2-arilInd)Hf(Me)_3$, $(2-arilInd)Ti(OMe)_3$, $(2-arilInd)Zr(OMe)_3$, $(2-arilInd)Hf(OMe)_3$, $(2-arilInd)Ti(OEt)_3$, $(2-arilInd)Zr(OEt)_3$, $(2-arilInd)Hf(OEt)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)TiCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)ZrCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)HfCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)VCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Ti(Me)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Zr(Me)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Hf(Me)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Ti(OMe)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Zr(OMe)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Hf(OMe)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Ti(OEt)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Zr(OEt)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Hf(OEt)_3$, $(9-MeFlu)TiCl_3$, $(9-MeFlu)ZrCl_3$, $(9-MeFlu)HfCl_3$, $(9-MeFlu)VCl_3$, $(9-MeFlu)Ti(Me)_3$, $(9-MeFlu)Zr(Me)_3$, $(9-MeFlu)Hf(Me)_3$, $(9-MeFlu)Ti(OMe)_3$, $(9-MeFlu)Zr(OMe)_3$, $(9-MeFlu)Hf(OMe)_3$, $(9-MeFlu)Ti(OEt)_3$, $(9-MeFlu)Zr(OEt)_3$, $(9-MeFlu)Hf(OEt)_3$.

Los disolventes orgánicos más apropiados de tipo hidrocarburo alifático para suspender o disolver el complejo de metal de transición de los grupos 4 y 5 de la Tabla Periódica usados en el procedimiento de preparación de los catalizadores bimetalicos soportados son n-hexano, n-heptano, isopentano, n-octano, isoparafina y, más preferentemente, n-hexano, isopentano y n-heptano.

En la etapa (f) del procedimiento para la preparación de los catalizadores bimetalicos soportados de la presente invención, el primer compuesto de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, no se pone en contacto con el segundo compuesto de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, en una proporción molar entre los metales de transición que varía entre 0,1 y 4, preferentemente entre 0,3 y 2, en un disolvente orgánico inerte, y se mantiene en agitación a una temperatura que puede variar de la temperatura ambiente a la temperatura de ebullición del disolvente orgánico inerte, preferentemente entre 25 °C y 60 °C, durante un período de 30 a 150 minutos, preferentemente entre 50 y 120 minutos.

En la etapa g), se hace reaccionar el producto sólido entre 2 productos de metales de transición obtenidos en (f) con la solución de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, no estando el compuesto organometálico seleccionado de entre un compuesto de aluminosilano y un compuesto de organoboro, en un disolvente orgánico inerte a una temperatura que puede variar de la temperatura ambiente a la temperatura de ebullición del disolvente orgánico usado, preferentemente entre 30 °C y 150 °C, durante un período de 30 a 300 minutos, preferentemente entre 50 y 120 minutos.

La cantidad de complejo de metal de transición de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en relación con la cantidad total de metal de transición correspondiente al compuesto que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, corresponde a una proporción molar que varía de 0,5 a 5, preferentemente entre 1 y 4.

La cantidad total de complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, usada en la preparación de la solución obtenida en (f) corresponde a un intervalo de 0,5 a 4 de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica por g de sílice, preferentemente entre 1 y 2,5 mmol de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica por g de sílice.

En la etapa (h), se hace reaccionar el producto sólido obtenido en (e) con el producto en solución obtenida en la etapa (g) a una temperatura que varía de la temperatura ambiente a la temperatura de ebullición del disolvente orgánico usado, preferentemente entre 30 °C y 150 °C, durante un período de 30 a 300 minutos, preferentemente entre 50 y 120 minutos.

Opcionalmente, en la etapa (i), se pone en contacto el sólido obtenido en (h) con un agente de halogenación. Los agentes de halogenación útiles para la práctica de la presente invención son preferentemente líquidos puros o diluidos en un disolvente orgánico inerte. Los ejemplos que representan, pero sin limitación, los agentes de

5 halogenación incluyen cloruro de dimetilaluminio (DMAC), dicloruro de metilaluminio (MADC), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dicloruro de etilaluminio (EADC), cloruro de di-isobutilaluminio (DIBAC), dicloruro de isobutilaluminio (MONIBAC), etilsesquicloruro de aluminio (EASC), tetracloruro de silicio (SiCl_4), tetracloruro de estaño (SnCl_4), metiltriclorosilano (MeSiCl_3), dimetildiclorosilano (Me_2SiCl_2), tetracloruro de titanio (TiCl_4), tetracloruro de vanadio (VCl_4), tetracloruro de carbono (CCl_4), cloruro de *t*-butilo, cloroformo y diclorometano.

Los agentes de halogenación preferidos son agentes de cloración y, entre ellos, se prefieren etilsesquicloruro de aluminio (EASC), tetracloruro de silicio (SiCl_4), tetracloruro de estaño (SnCl_4), cloroformo y diclorometano, más preferentemente, tetracloruro de silicio (SiCl_4).

10 La cantidad de agente de halogenación usado opcionalmente en la etapa (i) del procedimiento, en relación con el metal de transición, corresponde a una proporción molar de entre 0,5 y 5, preferentemente entre 1 y 3.

15 El tiempo requerido para la halogenación de los complejos de metales de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contienen radicales alcoxi varía entre 0,5 y 5 h, preferentemente entre 1 y 3 h. La temperatura requerida para la halogenación de los complejos de metales de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contienen ligandos de tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, y que contienen radicales alcoxi varía entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición del disolvente orgánico inerte usado, preferentemente entre 30 °C y 100 °C

20 El producto sólido obtenido en (h) o (i) se lava con un disolvente orgánico inerte, preferentemente hexano, y después se seca. La temperatura del lavado puede variar entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición del disolvente orgánico inerte usado, preferentemente entre 30 °C y 150 °C, durante un período de 30 a 300 minutos, preferentemente de entre 50 y 120 minutos.

La distribución de los tamaños de partícula de los catalizadores bimetalicos soportados basados en la presente invención es bastante similar a la distribución de los tamaños de partícula de la sílice usada como soporte y, por consiguiente, su diámetro medio de partícula (D_{50}) varía entre 0,5 y 80 μm .

25 Los catalizadores bimetalicos soportados de la presente invención son adecuados para su uso en el procedimiento de homopolimerización de etileno y copolimerización de etileno con α -olefinas en fases líquida o gaseosa. Más específicamente, los catalizadores bimetalicos soportados de la presente invención son adecuados para su uso en procedimientos en masa, suspensión y fase gaseosa.

30 El cocatalizador usado en el procedimiento de homopolimerización de etileno y copolimerización de etileno con α -olefinas, usando el complejo soportado de la presente invención, es un alquilaluminio, preferentemente TMAL, TEAL o TIBAL. La proporción molar Al/M del procedimiento de homopolimerización y copolimerización de etileno varía de 1:1 a 500:1.

35 Un aspecto importante del catalizador bimetalico soportado de la presente invención es su capacidad para producir, cuando se somete a las condiciones de homopolimerización de etileno y copolimerización con etileno con α -olefinas, partículas de homopolímeros y copolímeros de etileno con α -olefinas con alto peso molecular (PEAPM), y homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas con ultra-alto peso molecular (PEUAPM), con un morfología controlada, es decir, esférica, que presentan una alta densidad aparente (D.A.), es decir, que varía de 0,34 y 0,47 g/cm^3 y baja TFP, es decir, entre 0 y 0,3 % p/p y un buen flujo, es decir, TE que varía de 5 a 12 segundos. De esta manera, los catalizadores bimetalicos soportados se pueden suministrar directamente al reactor de polimerización. Las formas particulares para cargar los catalizadores bimetalicos soportados en el reactor de polimerización son polvo, pasta, suspensión oleaginoso o en suspensión con disolvente.

40 El uso de los catalizadores bimetalicos soportados de la presente invención es ventajoso en la homopolimerización de etileno y de copolimerización del etileno con olefinas tales como propeno, buteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1, octeno-1 y dodeceno-1. En particular, estos catalizadores bimetalicos soportados se usan en la preparación de homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas con alto peso molecular (PEAPM), y homopolímeros y copolímeros con α -olefinas con ultra-alto peso molecular (PEUAPM), con una amplia distribución del peso molecular, es decir, DPM que varía de 4 a 15, preferentemente que varía de 4 a 8.

45 Los homopolímeros y copolímeros de etileno con α -olefinas con alto peso molecular (PEAPM), y los homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas con ultra-alto peso molecular (PEUAPM), con una amplia DPM, de la presente invención presentan una viscosidad intrínseca que varía de 2 a 30 dUg. Más específicamente, los homopolímeros y copolímeros de etileno con α -olefinas de alto peso molecular (PEAPM) y los homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas con ultra-alto peso molecular (PEUAPM), con una amplia DPM, presentan una viscosidad intrínseca que varía de 4 a 28 dUg.

50 Los homopolímeros y copolímeros de etileno con α -olefinas con alto peso molecular (PEAD-APM), y los homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas con ultra-alto peso molecular (PEUAPM), con una amplia DPM, de la presente invención presentan un PMv que varía de 200.000 a 10.000.000 g/mol. Más específicamente, los homopolímeros y copolímeros de etileno con α -olefinas con alto peso molecular (PEAPM), y los

homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas con ultra-alto peso molecular (PEUAPM), con una amplia DPM, presentan un PMv que varía de 500.000 a 9.000.000 g/mol.

5 Los homopolímeros y copolímeros de etileno con α -olefinas con alto peso molecular (PEAPM), y los homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas con ultra-alto peso molecular (PEUAPM), con una amplia DPM, de la presente invención presentan una densidad de empuje que varía de 0,932 a 0,890 g/cm³.

Ejemplos

10 En los ejemplos de la presente invención, que no se deben considerar limitantes, se usan complejos de metales de transición del grupo 4 de la Tabla Periódica, tales como, por ejemplo, CpTiCl₃ y IndTiCl₃, y compuestos organometálicos del grupo 13 de la Tabla Periódica, tales como TEAL, TMAL, TIBAL y DEAC, adquiridos en Akzo Nobel. El complejo de metal de transición del grupo 4 de la Tabla Periódica que contiene grupos de tipo alcoxi seleccionado fue Ti(OBu)₄, adquirido en Merck. El compuesto a base de magnesio seleccionado entre halocarburos de magnesio fue MgCl₂, adquirido en Maruyasu Co. Todos los reactivos mencionados anteriormente se usaron como se recibieron. El tetrahidrofurano (THF) se adquirió en Tedia Brazil y se purificó con sodio metálico para la eliminación del agua y con nitrógeno, para la eliminación del oxígeno. Se adquirieron Sílice XPO-2402 y SYLOPOL 15 5550 en GRACE DAVISON y se usaron como se recibieron.

20 En los ejemplos que se describen a continuación, el disolvente orgánico usado, n-hexano, se adquirió en Phillips Petroleum y se purificó con tamiz molecular 3A y nitrógeno, para eliminar el agua y el oxígeno, respectivamente. Los compuestos organometálicos TEAL, TMAL, TIBAL y DEAC, se usaron en solución de n-hexano en una concentración que varía del 10 al 13 % en peso, dependiendo del compuesto organometálico usado. Todas las operaciones se realizaron usando atmósfera inerte de nitrógeno con un límite superior de 1,5 ppm de humedad.

Ejemplo 1

a) Preparación del soporte catalítico

25 En un reactor de 5 litros dotado de agitación mecánica y previamente purgado con nitrógeno, se añadieron 44,5 g (0,462 mmol) de MgCl₂ y 2,5 l de THF seco. Se calentó esta mezcla hasta 60 °C y se agitó a 100 rpm durante 5 h para la solubilización completa del MgCl₂. Tras este período, se enfrió la solución obtenida hasta 35 °C. En esta solución, se añadieron 300 g de sílice XPO-2402, previamente deshidratada a 600 °C y tratada con 22,3 ml (0,163 mmol) de TEAL diluido en n-hexano durante 50 minutos a temperatura de 25 °C. Una vez terminada la adición de la sílice, se calentó la mezcla hasta 60 °C y se agitó a 100 rpm durante 1 h. Tras este período, se detuvo la agitación y se inició la evaporación del THF al vacío hasta que el contenido de THF por incorporar en el soporte alcanzó un intervalo de entre 8 y 12 % p/p.

Se caracterizó el soporte catalítico obtenido, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 11,2 % en peso
- Contenido de Mg: 2,3 % en peso
- Contenido de Al: 1,2 % en peso

35 b) Preparación del complejo soportado

40 En un reactor de 1 l dotado de agitación mecánica y previamente purgado con nitrógeno, se añadieron 6,3 g del soporte catalítico preparado en la etapa a) y 50 ml de n-hexano. En esta suspensión, agitada a 100 rpm y a temperatura de 25 °C, se añadieron lentamente 0,55 ml (4,4 mmol) de DEAC diluido en n-hexano (Al/THF = 0,45). Se agitó la suspensión durante 2 h y, tras este período, se separó el disolvente por sifonación. Se caracterizó el soporte catalítico obtenido, tras este tratamiento, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 3,4 % en peso

45 En un Schlenk, dotado de agitador magnético y sumergido en un baño de aceite caliente, se transfirieron 0,62 g (2,83 mmol) de CpTiCl₃, 3 ml (8,82 mmol) de Ti(OBu)₄ y 30 ml de n-hexano. En esta suspensión calentada hasta 50 °C y bajo agitación, se añadieron lentamente 1,44 ml (5,7 mmol) de TIBAL diluido en n-hexano (Al/CpTiCl₃ = 2). La solución oscura obtenida se agitó durante 1 h a 50 °C.

50 En el soporte catalítico obtenido tras el tratamiento con DEAC, se volvieron a añadir 50 ml de n-hexano y se calentó la suspensión hasta 50 °C. En esta suspensión agitada a 100 rpm, se añadió lentamente la solución oscura obtenida a partir de la reacción entre CpTiCl₃, Ti(OBu)₄ y TIBAL y, una vez finalizada la adición, se agitó la suspensión a 100 rpm a 50 °C durante 1 h. Transcurrido este período, en la suspensión, se añadió una solución diluida de 1,66 ml de SiCl₄ (14,5 mmol) en n-hexano. Se mantuvo la reacción a 50 °C bajo agitación durante una hora más y, a continuación, se redujo la temperatura hasta 30 °C. El sólido obtenido se filtró y se secó bajo fluidización con nitrógeno.

Se caracterizó el complejo soportado obtenido, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 2,0 % en peso
- Contenido de Ti: 2,4 % en peso
- Contenido de Mg: 2,2 % en peso
- Contenido de Al: 1,8 % en peso
- 5 - Contenido de Cl: 9,8 % en peso
- D₅₀: 59 μm.

Ejemplo 2

b) Preparación del complejo soportado

10 En un reactor de 200 ml dotado de agitación mecánica y previamente purgado con nitrógeno, se añadieron 3,1 g del soporte catalítico preparado en la etapa a) del Ejemplo 1 y 50 ml de n-hexano. En esta suspensión, agitada a 200 rpm y a temperatura de 25 °C, se añadieron lentamente 0,54 ml (4,1 mmol) de DEAC diluido en n-hexano (Al/THF = 0,45). Se agitó la suspensión durante 2 h y, tras este período, se separó el disolvente por sifonación. Se caracterizó el soporte catalítico obtenido, tras este tratamiento, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 5,9 % en peso

15 En un Schlenk, dotado de agitador magnético y sumergido en un baño de aceite caliente, se transfirieron 0,33 g (1,5 mmol) de CpTiCl₃, 1,63 ml (4,79 mmol) de Ti(OBu)₄ y 30 ml de n-hexano. En esta suspensión calentada hasta 50 °C y bajo agitación, se añadieron lentamente 1,51 ml (5,95 mmol) de TIBAL diluido (Al/CpTiCl₃ = 4) en n-hexano. La solución oscura obtenida se agitó durante 1 h a 50 °C.

20 En el soporte catalítico obtenido tras el tratamiento con DEAC, se volvieron a añadir 50 ml de n-hexano y se calentó la suspensión hasta 50 °C. En esta suspensión agitada a 100 rpm, se añadió lentamente la solución oscura obtenida a partir de la reacción entre CpTiCl₃, Ti(OBu)₄ y TIBAL y, una vez finalizada la adición, se agitó la suspensión a 100 rpm a 50 °C durante 1 h. Transcurrido este período, en la suspensión, se añadió una solución diluida de 0,91 ml de SiCl₄ (7,94 mmol) en n-hexano. Se mantuvo la reacción a 50 °C bajo agitación durante una hora más y, a continuación, se redujo la temperatura hasta 30 °C. El sólido obtenido se filtró y se secó bajo fluidización con nitrógeno.

25 Se caracterizó el complejo soportado obtenido, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 3,6 % en peso
- Contenido de Ti: 5,0 % en peso
- Contenido de Mg: 2,5 % en peso
- 30 - Contenido de Al: 3,2 % en peso
- Contenido de Cl: 12,3 % en peso
- D₅₀: 60 μm.

Ejemplo 3

b) Preparación del complejo soportado

35 En un reactor de 200 ml dotado de agitación mecánica y previamente purgado con nitrógeno, se añadieron 4,4 g del soporte catalítico preparado en la etapa a) del Ejemplo 1 y 50 ml de n-hexano. En esta suspensión, agitada a 200 rpm y a temperatura de 25 °C, se añadieron lentamente 0,21 ml (2,2 mmol) de TMAL diluido en n-hexano (Al/THF = 0,45). Se agitó la suspensión durante 2 h y, tras este período, se separó el disolvente por sifonación. Se caracterizó el soporte catalítico obtenido, tras este tratamiento, presentando las siguientes características:

- 40 - Contenido de THF: 2,2 % en peso

45 En un Schlenk, dotado de agitador magnético y sumergido en un baño de aceite caliente, se transfirieron 0,5 g (2,28 mmol) de CpTiCl₃, 0,8 ml (2,35 mmol) de Ti(OBu)₄ y 30 ml de n-hexano. En esta suspensión calentada hasta 50 °C y bajo agitación, se añadieron lentamente 0,8 ml (3,15 mmol) de TIBAL diluido en n-hexano (Al/CpTiCl₃ = 4). La solución oscura obtenida se agitó durante 1 h a 50 °C. En el soporte catalítico obtenido tras el tratamiento con TMAL, se volvieron a añadir 50 ml de n-hexano y se calentó la suspensión hasta 50 °C. En esta suspensión agitada a 100 rpm, se añadió lentamente la solución oscura obtenida a partir de la reacción entre CpTiCl₃, Ti(OBu)₄ y TIBAL y, una vez finalizada la adición, se agitó la suspensión a 100 rpm a 50 °C durante 1 h. Transcurrido este período, en la suspensión, se añadió una solución diluida de 0,45 ml de SiCl₄ (3,9 mmol) en n-hexano. Se mantuvo la reacción a 50 °C bajo agitación durante una hora más y, a continuación, se redujo la temperatura hasta 30 °C. El sólido obtenido se filtró y se secó bajo fluidización con nitrógeno.

50 Se caracterizó el complejo soportado obtenido, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 1,8 % en peso
- Contenido de Ti: 1,7 % en peso

- Contenido de Mg: 2,1 % en peso
- Contenido de Al: 2,7 % en peso
- Contenido de Cl: 8,8 % en peso
- D₅₀: 59 µm.

5 Ejemplo 4

b) Preparación del complejo soportado

En un reactor de 200 ml dotado de agitación mecánica y previamente purgado con nitrógeno, se añadieron 4,1 g del soporte catalítico preparado en la etapa a) del Ejemplo 1 y 50 ml de n-hexano. En esta suspensión, agitada a 200 rpm y a temperatura de 25 °C, se añadieron lentamente 0,28 ml (2,9 mmol) de TMAL diluido en n-hexano (Al/THF = 0,45). Se agitó la suspensión durante 2 h y, tras este período, se separó el disolvente por sifonación. Se caracterizó el soporte catalítico obtenido, tras este tratamiento, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 3,0 % en peso

En un Schlenk, dotado de agitador magnético y sumergido en un baño de aceite caliente, se transfirieron 0,54 g (2,46 mmol) de CpTiCl₃, 0,4 ml (1,2 mmol) de Ti(OBu)₄ y 30 ml de n-hexano. En esta suspensión calentada hasta 50 °C y bajo agitación, se añadieron lentamente 0,8 ml (3,15 mmol) de TIBAL diluido en n-hexano (Al/CpTiCl₃ = 4). La solución oscura obtenida se agitó durante 1 h a 50 °C.

En el soporte catalítico obtenido tras el tratamiento con TMAL, se volvieron a añadir 50 ml de n-hexano y se calentó la suspensión hasta 50 °C. En esta suspensión agitada a 100 rpm, se añadió lentamente la solución oscura obtenida a partir de la reacción entre CpTiCl₃, Ti(OBu)₄ y TIBAL y, una vez finalizada la adición, se agitó la suspensión a 100 rpm a 50 °C durante 1 h. Transcurrido este período, en la suspensión, se añadió una solución diluida de 0,22 ml de SiCl₄ (2 mmol) en n-hexano. Se mantuvo la reacción a 50 °C bajo agitación durante una hora más y, a continuación, se redujo la temperatura hasta 30 °C. El sólido obtenido se filtró y se secó bajo fluidización con nitrógeno.

Se caracterizó el complejo soportado obtenido, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 2,2 % en peso
- Contenido de Ti: 3,4 % en peso
- Contenido de Mg: 2,2 % en peso
- Contenido de Al: 2,9 % en peso
- Contenido de Cl: 9,3 % en peso
- D₅₀: 61 µm.

Ejemplo 5

b) Preparación del complejo soportado

En un reactor de 200 ml dotado de agitación mecánica y previamente purgado con nitrógeno, se añadieron 6,6 g del soporte catalítico preparado en la etapa a) del Ejemplo 1 y 50 ml de n-hexano. En esta suspensión, agitada a 200 rpm y a temperatura de 25 °C, se añadieron lentamente 3,4 ml (9,9 mmol) de TNHAL diluido en n-hexano (Al/THF = 1). Se agitó la suspensión durante 2 h y, tras este período, se separó el disolvente por sifonación. Se caracterizó el soporte catalítico obtenido, tras este tratamiento, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 1,8 % en peso

En un Schlenk, dotado de agitador magnético y sumergido en un baño de aceite caliente, se transfirieron 0,67 g (3,1 mmol) de CpTiCl₃, 0,81 ml (3,1 mmol) de Ti(OBu)₄ y 60 ml de n-hexano. En esta suspensión calentada hasta 55 °C y bajo agitación, se añadieron lentamente 3,1 ml (12,2 mmol) de TIBAL diluido en n-hexano (Al/Ti = 2). La solución oscura obtenida se agitó durante 2 h a 55 °C.

En el soporte catalítico obtenido tras el tratamiento con TNHAL, se volvieron a añadir 50 ml de n-hexano y se calentó la suspensión hasta 55 °C. En esta suspensión agitada a 100 rpm, se añadió lentamente la solución oscura obtenida a partir de la reacción entre CpTiCl₃, Ti(OBu)₄ y TIBAL y, una vez finalizada la adición, se agitó la suspensión a 100 rpm a 55 °C durante 2 h. Transcurrido este período, se redujo la temperatura hasta 30 °C. El sólido obtenido se filtró y se secó bajo fluidización con nitrógeno.

Se caracterizó el complejo soportado obtenido, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 1,1 % en peso
- Contenido de Ti: 1,3 % en peso
- Contenido de Mg: 2,2 % en peso
- Contenido de Al: 4,2 % en peso
- Contenido de Cl: 9 % en peso

- D₅₀: 60 µm.

Ejemplo 6

b) Preparación del complejo soportado

5 En un reactor de 200 ml dotado de agitación mecánica y previamente purgado con nitrógeno, se añadieron 6,6 g del soporte catalítico preparado en la etapa a) del Ejemplo 1 y 50 ml de n-hexano. En esta suspensión, agitada a 200 rpm y a temperatura de 25 °C, se añadieron lentamente 3,4 ml (9,9 mmol) de TNHAL diluido en n-hexano (Al/THF = 1). Se agitó la suspensión durante 2 h y, tras este período, se separó el disolvente por sifonación. Se caracterizó el soporte catalítico obtenido, tras este tratamiento, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 3,1 % en peso

10 En un Schlenk, dotado de agitador magnético y sumergido en un baño de aceite caliente, se transfirieron 0,67 g (2,5 mmol) de IndTiCl₃, 2,7 g (7,9 mmol) de Ti(OBu)₄ y 60 ml de n-hexano. En esta suspensión calentada hasta 55 °C y bajo agitación, se añadieron lentamente 1,25 ml (4,9 mmol) de TIBAL diluido en n-hexano (Al/Ti = 2). La solución oscura obtenida se agitó durante 2 h a 55 °C.

15 En el soporte catalítico obtenido tras el tratamiento con TNHAL, se volvieron a añadir 50 ml de n-hexano y se calentó la suspensión hasta 55 °C. En esta suspensión agitada a 100 rpm, se añadió lentamente la solución oscura obtenida a partir de la reacción entre IndTiCl₃, Ti(OBu)₄ y TIBAL y, una vez finalizada la adición, se agitó la suspensión a 100 rpm a 55 °C durante 2 h. Transcurrido este período, en la suspensión, se añadió una solución diluida de 1,5 ml de SiCl₄ (13 mmol) en n-hexano. Se mantuvo la reacción a 55 °C bajo agitación durante una hora más y, a continuación, se redujo la temperatura hasta 30 °C. El sólido obtenido se filtró y se secó bajo fluidización con nitrógeno.

20

Se caracterizó el complejo soportado obtenido, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 1,9 % en peso

- Contenido de Ti: 4,3 % en peso

- Contenido de Mg: 2,0 % en peso

25

- Contenido de Al: 2,3 % en peso

- Contenido de Cl: 11,7 % en peso

- D₅₀: 60 µm.

Ejemplo 7

b) Preparación del complejo soportado

30 En un Schlenk, dotado de agitador magnético y sumergido en un baño de aceite caliente, se transfirieron 0,64 g (2,92 mmol) de CpTiCl₃, 3,2 ml (9,41 mmol) de Ti(OBu)₄ y 30 ml de n-hexano. En esta suspensión calentada hasta 50 °C y bajo agitación, se añadieron lentamente 1,46 ml (5,7 mmol) de TIBAL diluido en n-hexano (Al/CpTiCl₃ = 2). La solución oscura obtenida se agitó durante 1 h a 50 °C.

35 En un reactor de 200 ml dotado de agitación mecánica y previamente purgado con nitrógeno, se añadieron 6,4 g de Sylopol 5550 y 50 ml de n-hexano. En esta suspensión, agitada a 100 rpm, se añadió lentamente la solución oscura obtenida a partir de la reacción entre CpTiCl₃, Ti(OBu)₄ y TIBAL y, una vez finalizada la adición, se agitó la suspensión a 100 rpm a 50 °C durante 1 h. Transcurrido este período, en la suspensión, se añadió una solución diluida de 1,8 ml de SiCl₄ (15,7 mmol) en n-hexano. Se mantuvo la reacción a 50 °C bajo agitación durante una hora más y, a continuación, se redujo la temperatura hasta 30 °C. El sólido obtenido se filtró y se secó bajo fluidización con nitrógeno.

40

Se caracterizó el complejo soportado obtenido, presentando las siguientes características:

- Contenido de THF: 3,7 % en peso

- Contenido de Mg: 3,3 % en peso

- Contenido de Al: 1,3 % en peso

45

- Contenido de Cl: 13,8 % en peso

- D₅₀: 51 µm.

Homopolimerización con etileno

50 En un reactor de acero de 4 litros de Autoclave Engineer's Inc., se realizó, inicialmente, una purga con N₂ durante 1 hora a una temperatura de 70 °C y, a continuación, se enfrió el reactor hasta 30 °C. Tras ello, se transfirió una suspensión, en n-hexano, formada por el complejo soportado y TMAL (Al/Ti = 300), seguida de 280 g de propano anhidro. Se aumentó la temperatura hasta 60 °C, y se añadieron los 520 g restantes de propano anhidro. Tras ello, se volvió a aumentar la temperatura hasta 75 °C y, a continuación, se cargó el reactor con 700 kPa de etileno. La homopolimerización del etileno se llevó a cabo en suspensión durante un período de 2 h, tiempo durante el cual la

5 presión del etileno fue constante. Tras este período, se enfrió el reactor hasta la temperatura ambiente, se despresurizó y se abrió para extraer el polímero, secándose la resina en estufa (60 °C) durante una hora. En la siguiente Tabla 1, se presentan los resultados de la actividad catalítica, la densidad aparente (D.A.), el contenido de partículas finas de los polímeros (TFP) y el tiempo de flujo (TE). A su vez, en la Tabla 2, se presentan los resultados de las resinas de polietileno, tales como viscosidad intrínseca, peso molecular viscosimétrico, densidad del polímero (D.P.) y DPM.

Tabla 1

Polimerización	Ejemplo de catalizador de metalloceno soportado	A (kg de pol/g de cat)	D.A. (g/cm ³)	TFP (% en peso)	TE (s)
1	1	1,40	0,40	0	9,5
2	2	3,40	0,35	0,1	10,0
3	5	1,70	0,37	0,1	9,7
4	6	1,30	0,36	0,2	10,2
5	7	3,00	0,35	0,2	10,5

Tabla 2

Polimerización	Ejemplo de catalizador de metalloceno soportado	η (dL/g)	PMv (g/mol)	D.P. (g/cm ³)	DPM
1	1	12,2	2.280.000	0,930	4,5
2	2	11,0	1.951.288	0,928	n.a.
3	5	13,0	2.496.068	0,929	n.a.
4	6	15,4	3.207.375	0,930	n.a.
5	7	12,2	2.247.780	0,930	n.a.
n.a.: no analizado					

10

Copolimerización de etileno y buteno-1

En un reactor de acero de 4 litros de Autoclave Engineer's Inc., se realizó, inicialmente, una purga con N₂ durante 1 hora a una temperatura de 70 °C y, a continuación, se enfrió el reactor hasta 30 °C. Tras ello, se transfirió una suspensión, en n-hexano, formada por el complejo soportado y TMAL (Al/Ti = 300), seguida de 280 g de propano. Se aumentó la temperatura hasta 60 °C, y tras la adición de líquido (diferentes volúmenes) de α -olefina (diferentes α -olefinas), se añadieron los 520 g restantes de propano. A continuación, se volvió a aumentar la temperatura hasta 75 °C y luego se cargó el reactor con 700 kPa de etileno. La copolimerización del etileno con diferentes α -olefinas se llevó a cabo en suspensión durante un período de 2 h, tiempo durante el cual la presión del etileno se mantuvo constante. Tras este período, se enfrió el reactor hasta la temperatura ambiente, se despresurizó y se abrió para extraer el polímero, secándose la resina en estufa (60 °C) durante una hora. En la siguiente Tabla 3, se presentan los resultados de la actividad catalítica, la densidad aparente (D.A.), el contenido de partículas finas de los polímeros (TFP) y el tiempo de flujo (TE). A su vez, en la Tabla 4, se presentan los resultados de las resinas de polietileno, tales como viscosidad intrínseca, peso molecular viscosimétrico, densidad del polímero (D.P.), contenido de buteno-1, temperatura de fusión y DPM.

25

Tabla 3

Polimerización	Ejemplo de catalizador de metalloceno soportado	V _{C4=} (ml)	A (kg de pol/g de cat)	D.A. (g/cm ³)	TFP (% en peso)	TE (s)
10	1	100	3,53	0,41	0	9,0
11	1	600	7,10	0,39	0	9,3

(Continuación)

Polimerización	Ejemplo de catalizador de metaloceno soportado	V _{C4} = (ml)	A (kg de pol/g de cat)	D.A. (g/cm ³)	TFP (% en peso)	TE (s)
12	3	600	4,93	0,33	0,2	11,0
13	4	100	1,40	0,36	0,1	10,0
14	4	600	1,84	0,34	0,1	10,5
15	5	600	0,74	0,36	0,2	10,0
16	6	600	4,30	0,34	0,2	10,0
17	7	600	5,00	0,38	0,1	9,0

Tabla 4

Polimerización	Ejemplo de catalizador de metaloceno soportado	η (dL/g)	PMv (g/mol)	D.P. (g/cm ³)	C ₄ = (% en peso)	T _{m2} (°C)	DPM
10	1	9,5	1.550.000	0,914	6,2	122	5,3
11	1	7,1	1.040.447	0,909	8,7	124	5,1
12	3	6,6	898.792	0,906	4,9	118	n.a.
13	4	10,2	1.735.954	n.a.	2,3	125	n.a.
14	4	8,9	1.410.397	n.a.	3,9	n.a.	n.a.
15	5	9,6	1.600.000	0,905	6,6	119	5,7
16	6	8,0	1.245.000	0,909	6,2	116	5,4
17	7	6,4	865.000	0,900	10,6	n.a.	n.a.

n.a.: no analizado

5 Copolimerización de etileno y diferentes α -olefinas:

En un reactor de acero de 4 litros de Autoclave Engineer's Inc., se realizó, inicialmente, una purga con N₂ durante 1 hora a una temperatura de 70 °C y, a continuación, se enfrió el reactor hasta 30 °C. Tras ello, se transfirió una suspensión, en n-hexano, formada por el complejo soportado y TMAL (Al/Ti = 300), seguida de 280 g de propano. Se aumentó la temperatura hasta 60 °C, y tras la adición de líquido (diferentes volúmenes) de α -olefina (diferentes α -olefinas), se añadieron los 520 g restantes de propano. A continuación, se volvió a aumentar la temperatura hasta 75 °C y luego se cargó el reactor con 700 kPa de etileno. La copolimerización del etileno con diferentes α -olefinas se llevó a cabo en suspensión durante un período de 2 h, tiempo durante el cual la presión del etileno se mantuvo constante. Tras este período, se enfrió el reactor hasta la temperatura ambiente, se despresurizó y se abrió para extraer el polímero, secándose la resina en estufa (60 °C) durante una hora. En la siguiente Tabla 5, se presentan los resultados de la actividad catalítica y la densidad aparente (D.A.). En la Tabla 6, sin embargo, se presentan los resultados de las resinas de polietileno, tales como viscosidad intrínseca, peso molecular viscosimétrico, densidad del polímero (D.P.), contenido de α -olefina incorporada, temperatura de fusión y DPM.

Tabla 5

Polimerización	Ejemplo de complejo soportado	α -olefina	V _{Cn} = (ml)	A (kg de pol/g de cat)	D.A. (g/cm ³)
18	2	Propeno	300	5,75	0,38
19	2	4-Metil-penteno-1	300	1,13	0,36
20	2	Dodeceno-1	100	3,20	0,37

(Continuación)

Polimerización	Ejemplo de complejo soportado	α -olefin	V _{Cn=} (ml)	A (kg de pol/g de cat)	D.A. (g/cm ³)
21	2	Hexeno-1	300	3,44	0,39
4-MP-1 = 4-metil-penteno-1					

Tabla 6

Polimerización	Ejemplo de complejo soportado	η (dL/g)	PMv (g/mol)	D.P. (g/cm ³)	C _{n=} (% en peso)	T _{m2} (°C)	DPM
18	2	4,4	499.786	n.a.	15,6	n.d.	7,6
19	2	12,1	2.244.297	0,924	n.a.	123	9,7
20	2	13,0	2.503.149	0,923	n.a.	n.a.	n.a.
21	2	10,2	1.728.252	n.a.	1,2	n.a.	5,5
n.a.: no analizado n.d.: no determinado							

5 Debe ser evidente para todos los que adquieren conocimientos sobre la presente técnica que la presente invención se puede configurar de otras formas específicas sin alejarse del espíritu ni ámbito de la invención. En particular, se debe comprender que la invención se puede configurar en las formas descritas.

10 Por lo tanto, los presentes ejemplos y configuraciones se deben considerar como ilustrativos y no restrictivos, y la invención no debe limitarse a los detalles suministrados en el presente documento, sino que se puede modificar dentro del alcance y equivalente de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico que comprende las etapas:
 - a) impregnación de una sílice, térmicamente activada, usando una solución de compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, no estando el compuesto organometálico seleccionado de entre un compuesto de aluminóxano y un compuesto de organoboro;
 - b) preparación de una solución de uno o más compuestos a base de magnesio con un disolvente polar, a excepción de alcoholes;
 - c) impregnación de la sílice obtenida en (a) usando la solución preparada en (b);
 - d) eliminación del disolvente polar por vacío;
 - e) reacción del sólido obtenido en (d) con una solución de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, no estando los compuestos organometálicos seleccionados de entre un compuesto de aluminóxano y un compuesto de organoboro.

2. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sílice activada térmicamente usada en la etapa (a) es microesferoidal y tiene un diámetro medio de partícula (D_{50}) que varía de 0,5 a 80 μm , determinado usando difracción de luz láser monocromática, y un área superficial que varía de 50 a 500 m^2/g , con un volumen de los poros que varía de 1,0 a 2,0 ml/g y un diámetro medio de los poros de entre 10 y 40 nm.

3. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sílice usada en la etapa (a) sufre un tratamiento térmico en una atmósfera inerte a 100-800 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 a 20 h, de manera que tiene una cantidad de grupos OH que quedan en la superficie de la sílice que varía de 0,1 a 2 mmol de OH por g de sílice, preferentemente de 0,5 a 1,5 mmol por g de sílice.

4. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la impregnación de la sílice activada térmicamente usada en la etapa (a) se realiza preferentemente suspendiendo la sílice en una proporción que varía entre 10 y 20 partes en peso por cada 100 partes en volumen de la solución de los compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, preferentemente n-hexano, n-heptano, isopentano, n-octano, isoparafina y, más preferentemente, n-hexano, isopentano y n-heptano, y manteniendo en agitación a una temperatura que puede variar entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición de la solución de compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte, preferentemente entre 25 $^{\circ}\text{C}$ y 60 $^{\circ}\text{C}$, durante un período de 30 a 120 minutos.

5. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica usado en la etapa (a) es alquilaluminio y halocarburos de alquilaluminio tales como trimetilaluminio (TMAL), trietilaluminio (TEAL), tri-isobutilaluminio (TIBAL), tri-n-hexilaluminio (TNHAL), tri-n-octilaluminio (TNOAL), cloruro de dimetilaluminio (DMAC), dicloruro de metilaluminio (MADC), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dicloruro de etilaluminio (EADC), cloruro de diisobutilaluminio (DIBAC) y dicloruro de isobutilaluminio (MONIBAC), concentrados o preferentemente disueltos en un disolvente orgánico de tipo hidrocarburo alifático están presentes en una cantidad que varía de 0,01 a 1 mmol del metal perteneciente a los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica por mol de grupos OH presentes en la superficie de la sílice, preferentemente de 0,1 a 0,7 mmol .

6. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa (b) del procedimiento, se obtiene un compuesto líquido a partir de la solubilización de, al menos, un compuesto a base de magnesio seleccionado de entre halocarburo de magnesio, alcohalocarburo de magnesio, alquilhalocarburo de magnesio, dialquilmagnesio y dialcoximagnesio en un disolvente polar, calentando la mezcla de estos compuestos hasta una temperatura que varía de 25 a 150 $^{\circ}\text{C}$, durante un período de 0,5 a 10 horas, cuya solución se debería preparar en agitación y condiciones inertes de turbulencia.

7. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 6, en el que los compuestos a base de magnesio usados en la etapa (b) es un dicloruro de magnesio (MgCl_2), y se usa en una cantidad que varía entre 0,002 y 0,2 g de compuesto de magnesio por g de sílice.

8. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con las reivindicaciones 1, 6 y 7, en el que la etapa (b) usa tetrahidrofurano.

9. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la impregnación que tiene lugar en la etapa (c) se realiza suspendiendo de 10 a 20 partes en peso de sílice, obtenida en la etapa (a), por cada 100 partes en volumen de la solución obtenida en la etapa (b), manteniendo la suspensión en agitación a una temperatura que varía de la temperatura ambiente a la temperatura de ebullición del disolvente polar usado en la etapa (b), durante un período de 30 a 300 minutos, donde el disolvente polar usado en la solución de la etapa (b) se elimina por vacío en la etapa (d) y el disolvente polar restante que queda en el sólido obtenido en (d) es entre el 7 y 15 % en peso, preferentemente entre el 8 y 12 % en peso.

10. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con las reivindicaciones 1, 8 y 9, en el que, en la etapa (e) del procedimiento, el sólido obtenido en (d) se suspende en un disolvente orgánico inerte tal como hexano o heptano, y esto se pone en contacto con uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, con el fin de eliminar el contenido de disolvente polar restante del sólido, en el que la proporción molar entre el compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica y el disolvente polar restante del sólido varía entre 0,1 y 3, preferentemente entre 0,3 y 1,5.
11. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa (e) del procedimiento, la reacción entre los compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica y el disolvente polar restante del sólido se lleva a cabo en agitación a una temperatura que puede variar entre la temperatura ambiente y la temperatura de ebullición de la solución de compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en disolvente orgánico inerte, durante un período de 30 a 300 minutos.
12. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto organometálico de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica usado en la etapa (a) es alquilaluminio y halocarburos de alquilaluminio tales como trimetilaluminio (TMAL), trietilaluminio (TEAL), tri-isobutilaluminio (TIBAL), tri-n-hexilaluminio (TNHAL), tri-n-octilaluminio (TNOAL), cloruro de dimetilaluminio (DMAC), dicloruro de metilaluminio (MADC), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dicloruro de etilaluminio (EADC), cloruro de diisobutilaluminio (DIBAC) o dicloruro de isobutilaluminio (MONIBAC), concentrados o preferentemente disueltos en un disolvente orgánico de tipo hidrocarburo alifático.
13. Un procedimiento de producción de un soporte catalítico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa (e) del procedimiento obtiene, al final, un soporte catalítico que presenta en su composición un contenido restante de disolvente polar que puede variar entre 1 y 8 % en peso.
14. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetálicos soportados que comprende el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y que además comprende las etapas de:
- f) hacer reaccionar un primer complejo de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos seleccionados entre el tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, con un segundo compuesto de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos seleccionados entre los tipos halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, en un disolvente orgánico inerte;
- g) hacer reaccionar el producto sólido obtenido en (f) con la solución de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica en un disolvente orgánico inerte, no estando los compuestos organometálicos seleccionados de entre un compuesto de aluminóxano y un compuesto de organoboro;
- h) hacer reaccionar el producto sólido obtenido en (e) con el producto en la solución obtenida en (g);
- i) opcionalmente, hacer reaccionar el sólido obtenido en (h) con un agente halogenante.
15. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetálicos soportados de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el primer compuesto de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos seleccionados de entre el tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, de la etapa (f), se pone en contacto con el segundo metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos seleccionados de entre halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, en una proporción molar entre los metales de transición que varía entre 0,1 y 4, preferentemente entre 0,3 y 2, en un disolvente orgánico inerte, y manteniendo en agitación a una temperatura que puede variar de la temperatura ambiente a la temperatura de ebullición del disolvente orgánico inerte, durante un período de 30 a 150 minutos.
16. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetálicos soportados de acuerdo con la reivindicación 14, en el que, en la etapa (g) del procedimiento, se hace reaccionar el producto sólido entre 2 productos de metales de transición obtenido en (f) con la solución de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en un disolvente orgánico inerte a una temperatura que puede variar de la temperatura ambiente a la temperatura de ebullición del disolvente orgánico usado, preferentemente entre 30 °C y 150 °C, durante un período de 30 a 300 minutos, preferentemente entre 50 y 120 minutos.
17. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetálicos soportados de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la cantidad de complejo de metales de transición de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en relación con la cantidad total del metal de transición correspondiente al compuesto que contiene ligandos seleccionados de entre el tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, corresponde a una proporción molar que varía de 0,5 a 5, preferentemente entre 1 y 4.
18. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetálicos soportados de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la cantidad total de complejo de metales de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos seleccionados de entre el tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, usada en la preparación de la solución obtenida en (f) corresponde a un intervalo de 0,5 a 4 de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica por g de sílice, preferentemente entre 1 y 2,5 mmol de metal de transición

de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica por g de sílice.

19. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el producto sólido obtenido en (e) se hace reaccionar con el producto en solución obtenido en la etapa (g) a una temperatura que varía de la temperatura ambiente a la temperatura de ebullición del disolvente orgánico usado, durante un periodo de 30 a 300 minutos.
20. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con la reivindicación 14, en el que, opcionalmente, en la etapa (i), el sólido obtenido en (h) se pone en contacto con un agente halogenante, en el que los agentes halogenantes útiles para la puesta en práctica de la presente invención son preferentemente líquidos puros o diluidos en un disolvente orgánico inerte, preferentemente agentes de cloración y, entre ellos, se prefieren el etilsesquicloruro de aluminio (EASC), tetracloruro de silicio (SiCl_4), tetracloruro de estaño (SnCl_4), cloroformo y diclorometano, más preferentemente el tetracloruro de silicio (SiCl_4), en el que la cantidad de agente halogenante usado opcionalmente en la etapa (i) del procedimiento en relación con el metal de transición corresponde a una proporción molar de entre 0,5 y 5, preferentemente de entre 1 y 3.
21. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con la reivindicación 14, que implica una mezcla de dos metales de transición en un soporte catalítico y un activador a base de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica tales como trimetilaluminio (TMAL), trietilaluminio (TEAL), tri-isobutilaluminio (TIBAL), tri-n-hexilaluminio (TNHAL), tri-n-octilaluminio (TNOAL), cloruro de dimetilaluminio (DMAC), dicloruro de metilaluminio (MADC), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dicloruro de etilaluminio (EADC), cloruro de di-isobutilaluminio (DIBAC), dicloruro de isobutilaluminio, etilmagnesiobutilo (BEM), octilmagnesiobutilo (BOMAG), cloruro de metilmagnesio y cloruro de etilmagnesio, concentrado o preferentemente disuelto en un disolvente orgánico de tipo hidrocarburo alifático.
22. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el primer compuesto de metal de transición usado con este fin es un compuesto de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica, preferentemente del grupo 4, tal como, por ejemplo, Ti, Zr y Hf, en el que en dichos complejos presentan ligandos orgánicos seleccionados de entre el tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, que pueden estar sustituidos o no, es decir, dichos grupos son anillos aromáticos mononucleares que están ligados al metal de transición por un enlace π , pudiendo haber otros ligandos ligados al metal de transición tales como halógenos y grupos alcoxi, preferentemente cloruros y metoxi, respectivamente.
23. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con las reivindicaciones 14 y 22, en el que el primer compuesto de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos seleccionados de entre el tipo monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, usado en la presente invención se deriva de un compuesto de fórmula 1, **[L]-MQ3**, en la que **M** es un metal de transición de los grupos 4 o 5; **Q**, que puede ser igual o diferente, es un radical halógeno, radical arilo, radical alquilo que contiene entre 1 y 5 átomos de carbono o radical alcoxi que contiene entre 1 y 5 átomos de carbono; y **L** es un ligando voluminoso del tipo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no por hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquenilo, alquilarilo, arilalquilo o arilalquenilo, ligado al metal de transición por un enlace π .
24. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con las reivindicaciones 14, 22 y 23, en el que los compuestos derivados de la fórmula 1 incluyen CpTiCl_3 , CpZrCl_3 , CpHfCl_3 , CpVCl_3 , $\text{CpTi}(\text{Me})_3$, $\text{CpZr}(\text{Me})_3$, $\text{CpHf}(\text{Me})_3$, $\text{CpTi}(\text{OMe})_3$, $\text{CpZr}(\text{OMe})_3$, $\text{CpHf}(\text{OMe})_3$, $\text{CpTi}(\text{OEt})_3$, $\text{CpZr}(\text{OEt})_3$, $\text{CpHf}(\text{OEt})_3$, IndTiCl_3 , IndZrCl_3 , IndHfCl_3 , IndVCl_3 , $\text{IndTi}(\text{Me})_3$, $\text{IndZr}(\text{Me})_3$, $\text{IndHf}(\text{Me})_3$, $\text{IndTi}(\text{OMe})_3$, $\text{IndZr}(\text{OMe})_3$, $\text{IndHf}(\text{OMe})_3$, $\text{IndTi}(\text{OEt})_3$, $\text{IndZr}(\text{OEt})_3$, $\text{IndHf}(\text{OEt})_3$, FluTiCl_3 , FluZrCl_3 , FluHfCl_3 , FluVCl_3 , $\text{FluTi}(\text{Me})_3$, $\text{FluZr}(\text{Me})_3$, $\text{FluHf}(\text{Me})_3$, $\text{FluTi}(\text{OMe})_3$, $\text{FluZr}(\text{OMe})_3$, $\text{FluHf}(\text{OMe})_3$, $\text{FluTi}(\text{OEt})_3$, $\text{FluZr}(\text{OEt})_3$, $\text{FluHf}(\text{OEt})_3$, $(\text{MeCp})\text{TiCl}_3$, $(\text{MeCp})\text{ZrCl}_3$, $(\text{MeCp})\text{HfCl}_3$, $(\text{MeCp})\text{VCl}_3$, $(\text{MeCp})\text{Ti}(\text{Me})_3$, $(\text{MeCp})\text{Zr}(\text{Me})_3$, $(\text{MeCp})\text{Hf}(\text{Me})_3$, $(\text{MeCp})\text{Ti}(\text{OMe})_3$, $(\text{MeCp})\text{Zr}(\text{OMe})_3$, $(\text{MeCp})\text{Hf}(\text{OMe})_3$, $(\text{MeCp})\text{Ti}(\text{OEt})_3$, $(\text{nBuCp})\text{VCl}_3$, $(\text{nBuCp})\text{Ti}(\text{Me})_3$, $(\text{nBuCp})\text{Zr}(\text{Me})_3$, $(\text{nBuCp})\text{Hf}(\text{Me})_3$, $(\text{nBuCp})\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{nBuCp})\text{Zr}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{nBuCp})\text{Hf}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{nBuCp})\text{Ti}(\text{OEt})_3$, $(\text{nBuCp})\text{Zr}(\text{OEt})_3$, $(\text{nBuCp})\text{Hf}(\text{OEt})_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{TiCl}_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{ZrCl}_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{HfCl}_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{VCl}_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Ti}(\text{Me})_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Zr}(\text{Me})_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Hf}(\text{Me})_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Ti}(\text{OMe})_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Zr}(\text{OMe})_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Hf}(\text{OMe})_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Ti}(\text{OEt})_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Zr}(\text{OEt})_3$, $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Hf}(\text{OEt})_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{TiCl}_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{ZrCl}_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{HfCl}_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{VCl}_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{Ti}(\text{Me})_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{Zr}(\text{Me})_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{Hf}(\text{Me})_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{Ti}(\text{OMe})_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{Zr}(\text{OMe})_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{Hf}(\text{OMe})_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{Ti}(\text{OEt})_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{Zr}(\text{OEt})_3$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})\text{Hf}(\text{OEt})_3$, $(2\text{-MeInd})\text{TiCl}_3$, $(2\text{-MeInd})\text{ZrCl}_3$, $(2\text{-MeInd})\text{HfCl}_3$, $(2\text{-MeInd})\text{VCl}_3$, $(2\text{-MeInd})\text{Ti}(\text{Me})_3$, $(2\text{-MeInd})\text{Zr}(\text{Me})_3$, $(2\text{-MeInd})\text{Hf}(\text{Me})_3$, $(2\text{-MeInd})\text{Ti}(\text{OMe})_3$, $(2\text{-MeInd})\text{Zr}(\text{OMe})_3$, $(2\text{-MeInd})\text{Hf}(\text{OMe})_3$, $(2\text{-MeInd})\text{Ti}(\text{OEt})_3$, $(2\text{-MeInd})\text{Zr}(\text{OEt})_3$, $(2\text{-MeInd})\text{Hf}(\text{OEt})_3$, $(2\text{-arilInd})\text{TiCl}_3$, $(2\text{-arilInd})\text{ZrCl}_3$, $(2\text{-arilInd})\text{HfCl}_3$, $(2\text{-arilInd})\text{VCl}_3$, $(2\text{-arilInd})\text{Ti}(\text{Me})_3$, $(2\text{-arilInd})\text{Zr}(\text{Me})_3$, $(2\text{-arilInd})\text{Hf}(\text{Me})_3$, $(2\text{-arilInd})\text{Ti}(\text{OMe})_3$, $(2\text{-arilInd})\text{Zr}(\text{OMe})_3$, $(2\text{-arilInd})\text{Hf}(\text{OMe})_3$, $(2\text{-arilInd})\text{Ti}(\text{OEt})_3$, $(2\text{-arilInd})\text{Zr}(\text{OEt})_3$, $(2\text{-arilInd})\text{Hf}(\text{OEt})_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{TiCl}_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{ZrCl}_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{HfCl}_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{VCl}_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{Ti}(\text{Me})_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{Zr}(\text{Me})_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{Hf}(\text{Me})_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{Ti}(\text{OMe})_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{Zr}(\text{OMe})_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{Hf}(\text{OMe})_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{Ti}(\text{OEt})_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{Zr}(\text{OEt})_3$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})\text{Hf}(\text{OEt})_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{TiCl}_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{ZrCl}_3$, $(9\text{-20-MeFlu})\text{HfCl}_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{VCl}_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{Ti}(\text{Me})_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{Zr}(\text{Me})_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{Hf}(\text{Me})_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{Ti}(\text{OMe})_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{Zr}(\text{OMe})_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{Hf}(\text{OMe})_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{Ti}(\text{OEt})_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{Zr}(\text{OEt})_3$, $(9\text{-MeFlu})\text{Hf}(\text{OEt})_3$.
25. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con la reivindicación 14, en

el que el segundo compuesto de metal de transición usado para esta preparación es un compuesto de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica, preferentemente del grupo 4, tal como, por ejemplo, Ti, Zr y Hf, en el que dichos complejos presentan ligandos orgánicos seleccionados de entre halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, es decir, y dichos grupos son anillos aromáticos mononucleares que están ligados al metal de transición por un enlace π .

- 5
26. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con las reivindicaciones 14 y 25, en el que el segundo compuesto de metal de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica que contiene ligandos de tipo halocarburo, alquilo, alcoxi, o grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no, usado en la presente invención se deriva a partir del compuesto de fórmula 2 $[L']-MQ_3$, donde **M** es un metal de transición de los grupos 4 o 5; **Q**, que puede ser igual o diferente, es un radical halógeno, radical arilo, radical alquilo que contiene entre 1 y 5 átomos de carbono o un radical alcoxi que contiene entre 1 y 5 átomos de carbono; y **L'** es un ligando orgánico que puede ser un halocarburo, un alquilo, un alcoxi o un ligando voluminoso del tipo ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, sustituido o no por hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquenilo, alquilarilo, arilalquilo o arilalquenilo, ligado al metal de transición por un enlace π .
- 10
27. Un procedimiento de producción de catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con las reivindicaciones 14 y 26, en el que los compuestos derivados de la fórmula 2 incluyen $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OnBu)_4$, $Ti(OiPr)_4$, $Ti(OMe)_4$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OiPr)_2Cl_2$, $Ti(OMe)_2Cl_2$, $Zr(OnBu)_4$, $Zr(OiPr)_4$, $Zr(OMe)_4$, $Zr(OnBu)_2Cl_2$, $Zr(OiPr)_2Cl_2$, $Zr(OMe)_2Cl_2$, $CpTiCl_3$, $CpZrCl_3$, $CpHfCl_3$, $CpVCl_3$, $CpTi(Me)_3$, $CpZr(Me)_3$, $CpHf(Me)_3$, $CpTi(OMe)_3$, $CpZr(OMe)_3$, $CpHf(OMe)_3$, $CpTi(OEt)_3$, $CpZr(OEt)_3$, $CpHf(OEt)_3$, $IndTiCl_3$, $IndZrCl_3$, $IndHfCl_3$, $IndVCl_3$, $IndTi(Me)_3$, $IndZr(Me)_3$, $IndHf(Me)_3$, $IndTi(OMe)_3$, $IndZr(OMe)_3$, $IndHf(OMe)_3$, $IndTi(OEt)_3$, $IndZr(OEt)_3$, $IndHf(OEt)_3$, $FluTiCl_3$, $FluZrCl_3$, $FluHfCl_3$, $FluVCl_3$, $FluTi(Me)_3$, $FluZr(Me)_3$, $FluHf(Me)_3$, $FluTi(OMe)_3$, $FluZr(OMe)_3$, $FluHf(OMe)_3$, $FluTi(OEt)_3$, $FluZr(OEt)_3$, $FluHf(OEt)_3$, $(MeCp)TiCl_3$, $(MeCp)ZrCl_3$, $(MeCp)HfCl_3$, $(MeCp)VCl_3$, $(MeCp)Ti(Me)_3$, $(MeCp)Zr(Me)_3$, $(MeCp)Hf(Me)_3$, $(MeCp)Ti(OMe)_3$, $(MeCp)Zr(OMe)_3$, $(MeCp)Hf(OMe)_3$, $(MeCp)Ti(OEt)_3$, $(MeCp)Zr(OEt)_3$, $(MeCp)Hf(OEt)_3$, $(nBuCp)TiCl_3$, $(nBuCp)ZrCl_3$, $(nBuCp)HfCl_3$, $(nBuCp)VCl_3$, $(nBuCp)Ti(Me)_3$, $(nBuCp)Zr(Me)_3$, $(nBuCp)Hf(Me)_3$, $(nBuCp)Ti(OCH_3)_3$, $(nBuCp)Zr(OCH_3)_3$, $(nBuCp)Hf(OCH_3)_3$, $(nBuCp)Ti(OEt)_3$, $(nBuCp)Zr(OEt)_3$, $(nBuCp)Hf(OEt)_3$, $(Me_5Cp)TiCl_3$, $(Me_5Cp)ZrCl_3$, $(Me_5Cp)HfCl_3$, $(Me_5Cp)VCl_3$, $(Me_5Cp)Ti(Me)_3$, $(Me_5Cp)Zr(Me)_3$, $(Me_5Cp)Hf(Me)_3$, $(Me_5Cp)Ti(OMe)_3$, $(Me_5Cp)Zr(OMe)_3$, $(Me_5Cp)Hf(OMe)_3$, $(Me_5Cp)Ti(OEt)_3$, $(Me_5Cp)Zr(OEt)_3$, $(Me_5Cp)Hf(OEt)_3$, $(4,7-Me_2Ind)TiCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)ZrCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)HfCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)VCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)Ti(Me)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Zr(Me)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Hf(Me)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Ti(OMe)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Zr(OMe)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Hf(OMe)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Ti(OEt)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Zr(OEt)_3$, $(4,7-Me_2Ind)Hf(OEt)_3$, $(2-MeInd)TiCl_3$, $(2-MeInd)ZrCl_3$, $(2-MeInd)HfCl_3$, $(2-MeInd)VCl_3$, $(2-MeInd)Ti(Me)_3$, $(2-MeInd)Zr(Me)_3$, $(2-MeInd)Hf(Me)_3$, $(2-MeInd)Ti(OMe)_3$, $(2-MeInd)Zr(OMe)_3$, $(2-MeInd)Hf(OMe)_3$, $(2-MeInd)Ti(OEt)_3$, $(2-MeInd)Zr(OEt)_3$, $(2-MeInd)Hf(OEt)_3$, $(2-arilInd)TiCl_3$, $(2-arilInd)ZrCl_3$, $(2-arilInd)HfCl_3$, $(2-arilInd)VCl_3$, $(2-arilInd)Ti(Me)_3$, $(2-arilInd)Zr(Me)_3$, $(2-arilInd)Hf(Me)_3$, $(2-arilInd)Ti(OMe)_3$, $(2-arilInd)Zr(OMe)_3$, $(2-arilInd)Hf(OMe)_3$, $(2-arilInd)Ti(OEt)_3$, $(2-arilInd)Zr(OEt)_3$, $(2-arilInd)Hf(OEt)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)TiCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)ZrCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)HfCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)VCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Ti(Me)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Zr(Me)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Hf(Me)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Ti(OMe)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Zr(OMe)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Hf(OMe)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Ti(OEt)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Zr(OEt)_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)Hf(OEt)_3$, $(9-MeFlu)TiCl_3$, $(9-MeFlu)ZrCl_3$, $(9-MeFlu)HfCl_3$, $(9-MeFlu)VCl_3$, $(9-MeFlu)Ti(Me)_3$, $(9-MeFlu)Zr(Me)_3$, $(9-MeFlu)Hf(Me)_3$, $(9-MeFlu)Ti(OMe)_3$, $(9-MeFlu)Zr(OMe)_3$, $(9-MeFlu)Hf(OMe)_3$, $(9-MeFlu)Ti(OEt)_3$, $(9-MeFlu)Zr(OEt)_3$, $(9-MeFlu)Hf(OEt)_3$.
- 15
28. Catalizadores bimetalicos soportados que se obtienen mediante el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 14 a 27 y que se forman mediante la mezcla de dos metales de transición en un soporte catalítico y un activador a base de uno o más compuestos organometálicos de los grupos 2 o 13 de la Tabla Periódica, en los que los compuestos organometálicos no se seleccionan de entre un compuesto de aluminóxano y un compuesto de organoboro.
- 20
29. Catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con la reivindicación 28, en los que el uno o más compuestos organometálicos se seleccionan de entre trimetilaluminio (TMAL), trietilaluminio (TEAL), tri-isobutilaluminio (TIBAL), tri-n-hexilaluminio (TNHAL), tri-n-octilaluminio (TNOAL), cloruro de dimetilaluminio (DMAC), dicloruro de metilaluminio (MADC), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dicloruro de etilaluminio (EADC), cloruro de diisobutilaluminio (DIBAC), dicloruro de isobutilaluminio (MONIBAC), etilmagnesiobutilo (BEM), octilmagnesiobutilo (BOMAG) y di-n-hexilmagnesio (DNHM), concentrados o preferentemente disueltos en un disolvente orgánico de tipo hidrocarburo alifático.
- 25
30. Catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con la reivindicación 28 o 29 formados mediante la mezcla de dos o más metalocenos, con metales de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica y ligandos seleccionados de entre grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no.
- 30
31. Catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con la reivindicación 28 o 29 formados mediante la mezcla de al menos un catalizador de Ziegler-Natta, con metales de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica y al menos un metaloceno con metales de transición de los grupos 4 o 5 de la Tabla Periódica y ligandos seleccionados de entre grupos monociclopentadienilo, monoindenilo o monofluorenilo, sustituidos o no.
- 35
32. Catalizadores bimetalicos soportados de acuerdo con las reivindicaciones 28 a 30, que pueden ser usados en polimerización en fase líquida y gaseosa, en los que los usos en fase líquida son lodo espeso, masa y suspensión.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60