

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 354**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2008 E 08806608 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2015 EP 2201045**

54 Título: **Partículas de precursor de catalizador, su preparación y su utilización**

30 Prioridad:

26.10.2007 GB 0720983

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

18.11.2015

73 Titular/es:

**PQ SILICAS UK LIMITED (100.0%)
BANK QUAY 4 LIVERPOOL ROAD WARRINGTON
CHESHIRE WA5 1AQ, GB**

72 Inventor/es:

**MARSDEN, CHRISTINE, ELIZABETH y
PARKER, ROBERT, JOSEPH**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 551 354 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

Partículas de precursor de catalizador, su preparación y su utilización

- 5 **[0001]** La invención se refiere a partículas inorgánicas porosas, en concreto partículas de sílice, que transportan compuestos de cromo y aluminio, y métodos para su preparación. Las partículas, en concreto las partículas de sílice, se pueden activar para formar partículas de catalizador para utilizarse en la polimerización de olefinas (α -alquenos).
- 10 **[0002]** Los catalizadores activados típicos para utilizarse en la polimerización de olefinas comprenden óxido de cromo transportado en un soporte inorgánico poroso. Para muchos usos, se prefiere que el óxido de aluminio esté también presente, como parte del propio soporte inorgánico, (por ejemplo, cuando el soporte es un soporte de co-gel de sílice-alúmina), o transportado también, con el óxido de cromo, en la estructura de poros del soporte inorgánico poroso.
- 15 **[0003]** La incorporación de mezclas de óxidos en la estructura molecular del soporte inorgánico tiende a debilitar la estructura y a hacer más difícil lograr altas porosidades para el material de soporte poroso inorgánico. Por esta razón, es deseable transportar alúmina en el interior de la estructura de poros (es decir, depositada en las superficies de los poros) del material de soporte poroso inorgánico junto con el óxido de cromo.
- 20 **[0004]** EP 0 055 863 describe un catalizador de cromo soportado sobre una base de aluminio que contiene fosfato utilizado junto con un componente de boro ya sea como parte de la base o como un cocatalizador. El catalizador resultante tiene sensibilidad favorable a los agentes de control de peso molecular tales como hidrógeno.
- 25 **[0005]** US 3.984.351 describe catalizadores de polimerización de olefinas preparados depositando un compuesto de cromo y un compuesto de aluminio sobre un material de soporte inorgánico y calentando el material de soporte en una atmósfera no reductora a una temperatura superior a 300 °C. El material resultante se combina después con un agente reductor metal o no metal, preferiblemente un compuesto que contenga boro, para proporcionar un sistema catalizador para utilizarse en la polimerización de olefinas. Los xerogeles de sílice se mencionan como materiales de soporte preferidos. Los catalizadores se preparan depositando compuestos de cromo y aluminio sobre el soporte inorgánico. Los compuestos mencionados son compuestos orgánicos y la deposición es de un disolvente orgánico inerte. El sistema de catalizador descrito proporciona características de polímero de olefina mejoradas, tales como índices de fluidez mejorados.
- 30 **[0006]** GB 1 575 352 describe la preparación y la utilización de catalizadores soportados que contienen cromo para la polimerización de uno o varios α -alquenos. En el proceso descrito, se hace reaccionar un compuesto 1,3-diceto de cromo, tal como acetilacetonato de cromo, con un compuesto organometálico de un metal del Grupo IIA o del Grupo IIIA de la tabla periódica de los elementos, con aluminio o magnesio preferiblemente. Por ejemplo, se puede utilizar triisobutil aluminio. La adición del compuesto organometálico al compuesto de cromo solubiliza este último en disolventes alifáticos o cicloalifáticos, tales como heptano, permitiendo la utilización de la disolución resultante para la impregnación de un material de soporte inorgánico poroso. Los compuestos de metal y de cromo se pueden depositar después en superficies en el interior de la estructura de poros del material de soporte inorgánico mediante evaporación del disolvente. Los materiales de soporte inorgánico poroso preferidos son las sílices.
- 35 **[0007]** Tras la eliminación del disolvente, las partículas impregnadas (es decir, partículas de soporte poroso inorgánico impregnadas con compuestos de metal y de cromo) necesitan ser activadas para hacerlas útiles como partículas de catalizador. Generalmente, las partículas portadoras se venden y se transportan en forma no activada (mencionadas en esta memoria como partículas de catalizador no activadas) y requieren activación antes de ser útiles como partículas de catalizador para la polimerización de olefinas. La activación se lleva a cabo calentando las partículas de catalizador no activadas a una temperatura alta, tal como de 200 °C a 1200 °C, durante un tiempo de unos pocos segundos, pero normalmente durante varias horas, en una atmósfera no reductora, tal como nitrógeno, gas inerte o dióxido de carbono, o preferiblemente en una atmósfera oxidante, tal como aire u oxígeno, de manera que el cromo se convierta en un estado de cromo VI. Una vez activado, el catalizador se utiliza en seguida o se almacena en una atmósfera seca inerte hasta que se utilice. El proceso de GB 1 575 352 permite la impregnación simultánea de un material portador inorgánico poroso con compuestos de cromo y aluminio. No obstante, el método requiere que los compuestos de cromo y aluminio se disuelvan en un disolvente alifático y/o cicloalifático, ocasionando posible inflamabilidad y problemas de recuperación de disolvente cuando se evapora el disolvente tras la impregnación. Además, los compuestos de cromo y aluminio presentes en las partículas de catalizador no activadas son compuestos organometálicos complejos. Cuando las partículas de catalizador no activadas se someten a activación mediante calentamiento en una atmósfera no reductora u oxidante, la degradación de estos compuestos ocasiona la formación de gases olorosos y potencialmente tóxicos, provocando un requisito para contención, lavado y control de emisión. Además, hemos encontrado que algunas disoluciones de compuestos de cromo y aluminio presentan altas viscosidades y, por tanto, no son adecuados para la impregnación de la disolución en la estructura de poros de un material de soporte poroso inorgánico.
- 40
- 45
- 50
- 55

5 [0008] WO 99/12978 describe catalizadores preparados mediante un proceso que comprende una primera etapa durante la cual se impregna un soporte de óxido inorgánico poroso con un compuesto de cromo y una segunda etapa opcional durante la cual se impregna el producto de la primera etapa con un compuesto de titanio o de aluminio. El compuesto de cromo es un óxido de cromo o un compuesto, que se puede convertir en óxido de cromo mediante calcinación, tal como nitrato de cromo, sulfato, carbonato, acetato, acetilacetato, cromato de amonio o cromato de terc-butilo. Los compuestos de aluminio mencionados son tipos de alcoxi o alquilo, acetilacetato y acetilacetato. No se especifican los disolventes a utilizar, pero los compuestos de aluminio mencionados no serían significativamente solubles en disolventes polares. Existen problemas potenciales, que pueden surgir al realizar la impregnación del compuesto de cromo y la impregnación del compuesto de aluminio en etapas separadas mediante un método tal como el descrito en WO 99/12978. La primera impregnación, seguida de la eliminación del disolvente, puede ocasionar el bloqueo parcial o completo de la estructura de poros del material portador poroso inorgánico, posiblemente haciendo más difícil, o imposible, que se lleve a cabo una segunda impregnación de manera efectiva. Además, aunque dicho bloqueo de poros no tenga lugar, el comportamiento catalítico de la mezcla de cromo y aluminio se puede modificar porque el cromo y el aluminio no están mezclados en el nivel atómico en el precursor de catalizador. En cambio, se pueden depositar partículas separadas de compuesto de aluminio sobre el compuesto de cromo ya presente. Esto puede ocasionar un cambio en la actividad del catalizador y una posible reducción en el índice de fluidez del polímero producido utilizando el catalizador activado.

20 [0009] US 4.814.308 describe un catalizador soportado cargado de cromo, fósforo y aluminio, cada uno en forma de óxido, utilizado en combinación con un cocatalizador. El catalizador soportado se forma mediante la impregnación de las partículas de soporte poroso utilizando compuestos organometálicos de cromo y aluminio en un disolvente orgánico. El cocatalizador es alquilo de litio y boro alquilo. Un ejemplo comparativo, utilizando nitrato de aluminio, ácido fosfórico y nitrato de cromo para depositar cromo y aluminio sobre un portador de silicato poroso, produce un precursor de catalizador que, cuando se activa y se utiliza para la polimerización de olefinas, tiene productividad baja e índice de flujo de fusión bajo en comparación con la ruta organometálica.

30 [0010] Por consiguiente, se necesita un método para la impregnación de compuestos de cromo y aluminio sobre materiales de soporte porosos inorgánicos, para formar precursores de catalizador, lo cual soluciona algunos o todos los problemas de la técnica anterior. También se necesita que el catalizador activado formado a partir de los precursores proporcione un índice de flujo de fusión y una productividad similares a los de los catalizadores de la técnica anterior, preparados utilizando compuestos organometálicos depositados a partir de disolventes no polares, cuando se utiliza el catalizador activado para la homo- o co-polimerización de olefinas.

35 [0011] Es deseable utilizar una disolución acuosa, o de alcohol alifático inferior, de compuestos de cromo y aluminio para la impregnación del material de soporte inorgánico. La utilización de dichos disolventes, en vez de compuestos no polares alifáticos superiores tales como heptano, ocasionaría menos problemas de procesamiento asociados con la eliminación de disolvente, tal como riesgos menores durante la evaporación, en particular para agua como disolvente. Aunque las sales de cromo tales como nitrato, carboxilatos (tales como acetatos y oxalatos) y sulfato son solubles en agua, en alcoholes alifáticos inferiores o en sus mezclas, se ha encontrado que la disolución de compuestos de aluminio junto con los compuestos de cromo con el fin de formar una disolución mixta generalmente no es posible a las concentraciones necesarias para la deposición sobre un soporte inorgánico. También se ha encontrado que cuando se utilizan algunas sales de aluminio solubles para la deposición de aluminio sobre un catalizador inorgánico, el catalizador activado resultante, cuando se utiliza para la polimerización de olefinas, proporciona un índice de fluidez de carga alta (HLMI, por sus siglas en inglés) reducido en comparación con un catalizador preparado a partir de compuestos organometálicos de cromo y aluminio.

45 [0012] Por consiguiente, es necesario identificar un método para incluir aluminio, en forma disuelta, en disoluciones con sales de cromo disueltas en agua, alcohol alifático C₁ a C₄, o mezclas de los mismos, que no ocasione la precipitación de sales de cromo o de aluminio insolubles. También es necesario identificar una ruta para la deposición de sales de aluminio a partir de agua, alcohol alifático C₁ a C₄, o mezclas de los mismos, sobre un portador inorgánico, junto con sales de cromo transportadas sobre el mismo portador inorgánico, de manera que el catalizador activado resultante tiene propiedades similares a los catalizadores de la técnica anterior preparados utilizando compuestos organometálicos depositados a partir de disolventes no polares.

50 [0013] Además, muchos de los compuestos de cromo y/o aluminio utilizados en la técnica anterior, en concreto compuestos organometálicos, pueden producir gases nocivos o tóxicos durante la activación o calcinación del precursor de catalizador para formar el catalizador activado. Esto puede requerir un equipo de tratamiento de gases complejo en el lugar en el que se activa el precursor de catalizador.

60 [0014] Es un objetivo de la presente invención, entre otros, proporcionar un método para preparar precursores de catalizador mediante deposición de cromo y aluminio a partir de disoluciones basadas en disolventes acuosos o alcohólicos. También es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para preparar precursores de catalizador que evite la formación de gases nocivos o tóxicos durante la activación del catalizador. Un objetivo adicional de la invención es proporcionar precursores de catalizador que, una vez activados, proporcionen

catalizadores para la homo- o co-polimerización de α -alquenos (olefinas) que tienen actividades similares a los catalizadores de la técnica anterior preparados mediante rutas organometálicas, y que se pueden utilizar para formar polímeros con índices de fluidez mayores o iguales que los valores logrados con dichos catalizadores de la técnica anterior.

5 **[0015]** Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que las disoluciones de compuestos de cromo y/o aluminio en agua, alcohol alifático C_1 a C_4 , o mezclas de los mismos, se puede preparar con concentraciones suficientemente altas de cromo y/o aluminio para ser útiles para el recubrimiento o la impregnación de un material de soporte inorgánico con el fin de formar partículas de catalizador no activadas (es decir, partículas de precursor de catalizador) que comprenden compuestos de cromo y de aluminio depositados sobre el material de soporte inorgánico. Las disoluciones pueden tener una viscosidad lo suficientemente baja para poder penetrar la estructura de poros de los materiales de soporte poroso inorgánico. El disolvente se puede eliminar fácilmente mediante evaporación para formar el precursor de catalizador, con una reducción de los problemas relacionados con la carga de la atmósfera con compuestos orgánicos volátiles o inflamabilidad, particularmente si el disolvente es agua o incluye agua. Además, los compuestos seleccionados son tales que su descomposición, junto con la descomposición de cualquier disolvente residual, durante la activación del catalizador no genera gases tóxicos o nocivos, tales como los formados por algunos compuestos organometálicos y disolventes utilizados en la técnica anterior.

10 **[0016]** Además, la deposición secuencial de compuestos de cromo y después compuestos de aluminio, o viceversa, produce precursores de catalizador aceptables con propiedades comparables a aquellos en los que los compuestos de cromo y aluminio se depositan a la vez.

15 **[0017]** Un primer aspecto de la invención proporciona un precursor de catalizador para un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un xerogel de sílice que comprende al menos 90 % en peso de SiO_2 y que transporta en el interior de una estructura de poros del material de xerogel de sílice: una sal de cromo, seleccionada de entre carboxilato de cromo, sulfato de cromo, cloruro de cromo y una mezcla de los mismos; carboxilato de aluminio; y ácido bórico.

20 **[0018]** Se describe además un método para preparar un precursor de catalizador para un catalizador de polimerización de olefinas de conformidad con el primer aspecto de la invención que comprende:

- 30 i) proporcionar el material de soporte inorgánico,
 ii) depositar una sal de cromo sobre el material de soporte inorgánico a partir de una primera disolución que comprende una sal de cromo en un disolvente que es agua, alcohol alifático C_1 a C_4 , o una mezcla de los mismos,
 iii) depositar un carboxilato de aluminio y ácido bórico sobre el material de soporte inorgánico a partir de una segunda disolución que comprende un carboxilato de aluminio y ácido bórico en un disolvente que es agua, alcohol alifático C_1 a C_4 , o una mezcla de los mismos, y
 35 iv) eliminar el disolvente para formar el precursor de catalizador que comprende sal de cromo, carboxilato de aluminio y ácido bórico.

40 **[0019]** La sal de cromo se puede depositar sobre el material de soporte inorgánico de la primera disolución, y eliminar el disolvente de la primera disolución, antes de depositar el carboxilato de aluminio y el ácido bórico de la segunda disolución. El proceso también se puede llevar a cabo depositando en primer lugar el carboxilato de aluminio y el ácido bórico de la segunda disolución, y eliminado después el disolvente de la segunda disolución, antes de depositar la sal de cromo de la primera disolución.

[0020] Para simplificar el proceso, el método descrito anteriormente se puede efectuar utilizando una única disolución que comprenda la sal de cromo, el carboxilato de aluminio y el ácido bórico.

45 **[0021]** Un segundo aspecto de la invención proporciona un método para preparar un precursor de catalizador para un catalizador de polimerización de olefinas de conformidad con el primer aspecto de la invención, que comprende las etapas consistentes en:

- 50 i) proporcionar el material de soporte inorgánico que es un xerogel de sílice que comprende al menos 90 % en peso de SiO_2 que tiene una porosidad de 0,5 a 4,0 cm^3/g ,
 ii) proporcionar una disolución que comprende sal de cromo, carboxilato de aluminio y ácido bórico en un disolvente que es agua, alcohol alifático C_1 a C_4 , o una mezcla de los mismos,
 iii) depositar la disolución sobre el xerogel de sílice, y
 iv) eliminar el disolvente para formar el precursor de catalizador que comprende sal de cromo, carboxilato de aluminio y ácido bórico en el interior de la estructura de poros del xerogel de sílice.

55 **[0022]** Por "eliminar el disolvente" el experto en la materia entendería que se elimina suficiente disolvente para formar un precursor de catalizador aparentemente seco, de flujo libre y fácil de transportar. Esto puede significar que puede quedar algo de disolvente residual como parte del precursor de catalizador. Por ejemplo, el precursor de catalizador puede contener hasta 15 % de disolvente residual, preferiblemente 10 % o menos, y aún así

comportarse como un polvo de flujo libre. Dicho disolvente residual se expulsará cuando el precursor de catalizador se active para formar un catalizador activado. De manera alternativa, el disolvente se puede eliminar sustancialmente por completo del precursor de catalizador de manera que no quede nada de disolvente suelto tras la eliminación del disolvente.

5 **[0023]** Los aspectos y modos de realización preferidos de la invención que se detallan a continuación se aplican tanto al primer como al segundo aspecto de la invención, cuando corresponda.

10 **[0024]** Por “precursor de catalizador” se entiende un producto que es adecuado para manipularlo y transportarlo a un lugar en el que se pueda activar con el fin de utilizarse como catalizador, en particular como un catalizador de polimerización de olefinas. Generalmente, dichos catalizadores se activan mediante calentamiento en una atmósfera no reductora como se describe a continuación en el presente documento, poco antes de utilizarse. Por lo tanto, el precursor de catalizador es un material comercialmente útil, que se puede utilizar para formar catalizadores simplemente mediante activación o calcinación.

15 **[0025]** En el método de la invención la sal de cromo es adecuadamente carboxilato, sulfato, cloruro o una mezcla de los mismos, pero se puede utilizar cualquier sal de cromo apropiada. Los sulfatos de cromo, los cloruros o los carboxilatos son sales particularmente preferidas, en particular los carboxilatos como se especifica en el precursor de catalizador del primer aspecto de la invención, puesto que no producen gases tóxicos o nocivos en la activación del precursor de catalizador. En particular, se prefiere acetato de cromo por esta razón y también por su alta solubilidad en los disolventes utilizados en el método del segundo aspecto de la invención. De manera adecuada, la sal de cromo debería ser soluble en el disolvente de manera que la disolución puede comprender al menos 1 % en peso de cromo expresado en la forma del elemento, preferiblemente al menos 2 %, más preferiblemente al menos 4 %.

[0026] El material de soporte inorgánico es un óxido inorgánico poroso en forma de xerogel de sílice.

25 **[0027]** Normalmente, el material de soporte inorgánico está en forma de partículas que tienen un diámetro de partículas medio en base al peso de 1 a 300 micrómetros. Este diámetro medio normal también se aplica a las partículas del precursor de catalizador y a las partículas de catalizador activadas, que tienen esencialmente el mismo diámetro de partículas que el material de soporte. Esto se puede medir por análisis de tamaño de partículas mediante dispersión de luz utilizando un aparato tal como un Mastersizer™ de Malvern modelo S, con una lente 300 RF (intervalo de medida 0,05 - 900 μm), software Mastersizer™ de Malvern v. 2.18 y una unidad de dispersión DIF 2012. Este instrumento, fabricado por Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, utiliza la teoría de Mie para calcular la distribución del tamaño de las partículas. La teoría de Mie predice cómo se dispersa la luz por partículas esféricas y tiene en cuenta el índice de refracción de las partículas. El valor real utilizado para el índice de refracción de sílice es 1,4564 y 0,1 para el índice de refracción imaginario de la partícula (la absorción de la luz), con dispersante de agua con índice de refracción de 1,33.

35 **[0028]** De manera adecuada, las partículas tienen un d_{90} de 500 μm o menos, preferiblemente 400 o menos. Pueden tener un d_{50} de 300 μm o menos. Las partículas pueden tener d_{10} de 1 μm o más, preferiblemente 10 o más. (Para una mayor claridad, d_{90} es el diámetro al que el 90 % en peso de las partículas tiene un diámetro inferior a d_{90} , se aplican definiciones equivalentes a d_{50} y d_{10}). Preferiblemente, las partículas tienen un d_{50} de 1 a 300 μm , más preferiblemente de 5 a 250 μm , aún más preferiblemente de 25 a 150 μm .

40 **[0029]** Las partículas se pueden preparar mediante conminución, opcionalmente combinada con clasificación de tamaño por medios tales como tamizado, o se pueden preparar las partículas mediante una ruta tal como secado por atomización.

45 **[0030]** Una ventaja adicional del método del segundo aspecto de la invención es que se ha encontrado que el cromo y el aluminio se distribuyen más uniformemente sobre partículas de diámetros diversos cuando el material de soporte inorgánico está en forma particulada. Los métodos de la técnica anterior, tales como el método de GB 1 575 352, pueden dar lugar a partículas más pequeñas de material inorgánico que llevan concentraciones más altas de cromo y de aluminio, ocasionando una utilización potencialmente menos eficaz de las superficies catalíticamente activas durante la polimerización. Además, cuando se utilizan los catalizadores activados para catalizar la polimerización, la polimerización en sitios activos en el interior de los catalizadores tiende a provocar la fragmentación del material de soporte. Esta fragmentación de las partículas del catalizador durante la polimerización es una característica importante y ventajosa, puesto que significa que las partículas del catalizador no tienen que eliminarse del polímero. No obstante, si quedan partículas grandes no fragmentadas del catalizador en el polímero, éstas pueden ocasionar la formación de defectos en artículos formados a partir del polímero. Si las partículas de catalizador grandes tienen menos sitios activos, esto puede provocar una mala fragmentación de estas partículas y los consecuentes defectos en el proceso posterior. La invención proporciona partículas de catalizador más grandes que tienen la misma concentración de sitios activos que las partículas más pequeñas, ayudando con la fragmentación de estas partículas más grandes y reduciendo o eliminando tales defectos de proceso.

5 **[0031]** Cuando el primer y el segundo aspecto de la presente invención se limitan a la utilización de un xerogel de sílice, se entenderá que otros materiales de soporte inorgánico adecuados incluyen óxidos, otras formas de sílice, alúmina, sílice y alúmina mezclados u óxidos de circonio, torio o magnesio. También pueden estar presentes óxidos de otros elementos como parte de la estructura de red atómica del material de soporte inorgánico.

10 **[0032]** El xerogel se puede preparar mediante secado por atomización, mediante evaporación del agua de un hidrogel, o se puede preparar eliminando el agua de un hidrogel mediante intercambio de disolvente con un disolvente miscible con agua tal como, metanol, etanol, acetato de etilo, alcohol isopropílico o algún otro disolvente adecuado, junto con la eliminación del disolvente de intercambio a partir del gel de disolvente intercambiado resultante, por ejemplo mediante evaporación. Otra ruta para la eliminación del disolvente es mediante destilación azeotrópica con un disolvente parcialmente miscible con agua, por ejemplo, acetato de etilo. Se añade el disolvente al hidrogel y se destila la mezcla. Se devuelve un condensado rico en disolvente a la mezcla de destilación mientras se desecha el destilado rico en agua, dando lugar a la sustitución del agua del hidrogel por el disolvente. El disolvente del gel resultante se puede eliminar entonces por evaporación o por otro medio adecuado para formar un xerogel.

15 **[0033]** Para xerogeles preparados mediante eliminación de agua utilizando la evaporación del agua, el proceso generalmente ocasiona volúmenes de poros finales más bajos para los xerogeles resultantes que los que ocasionaría un proceso de intercambio de disolvente para eliminar el agua. No obstante, un xerogel preparado mediante una ruta de intercambio de disolvente es algo más propenso al colapso estructural parcial (es decir, pérdida de porosidad) que un xerogel formado mediante secado por evaporación de un hidrogel, cuando se introduce una disolución acuosa o alcohólica (tal como la disolución o las disoluciones de sal de cromo y/o sal de aluminio de la invención) en la estructura de poros.

20 **[0034]** Para el secado por atomización, normalmente se conminuta un hidrogel para producir una dispersión en un disolvente, generalmente agua, que se alimenta a un secador por atomización para secar el disolvente de las gotitas de suspensión mediante evaporación. Esto forma partículas aglomeradas, normalmente esféricas, de gel seco o parcialmente seco, dependiendo de las condiciones de secado. El gel parcialmente seco se puede secar adicionalmente para formar xerogel mediante, por ejemplo, secado por evaporación o mediante intercambio de disolvente como se explica anteriormente. Son posibles otras combinaciones de tales procesos, por ejemplo, incluyendo una etapa de conminución adicional tras el secado por atomización. La liofilización es otro proceso adecuado, que se puede utilizar para la preparación de gel seco (donde se elimina disolvente congelado en forma sólida, por ejemplo, agua en forma de hielo, mediante sublimación al vacío).

25 **[0035]** El proceso del segundo aspecto de la invención es aplicable a portadores inorgánicos altamente porosos tales como los secados mediante intercambio de disolvente, destilación azeotrópica o liofilización, así como a portadores inorgánicos menos porosos con porosidades inferiores tales como xerogeles preparados mediante evaporación de agua.

30 **[0036]** Por consiguiente, se ha encontrado que el proceso del segundo aspecto de la invención puede producir precursores de catalizador, que se pueden activar para formar catalizadores de polimerización de olefinas eficaces, sin la necesidad de utilizar rutas complejas de eliminación de disolvente tales como intercambio de disolvente con el fin de producir xerogeles de sílice de alta porosidad. Además, se ha encontrado que los xerogeles producidos mediante evaporación simple de agua son menos susceptibles al colapso de poros que los xerogeles más porosos, producidos mediante rutas de secado complejas, cuando se ponen en contacto con una disolución acuosa o alcohólica de sal de cromo, tal como carboxilato y/o carboxilato de aluminio para la deposición de las sales. Por consiguiente, la invención también permite la utilización de un proceso de preparación de xerogel simple junto con un disolvente o disolventes para cargar o depositar cromo y aluminio que no causa colapso en la estructura de los poros, y permite además altos niveles de carga de cromo y aluminio, a partir de una disolución sin riesgo excesivo de gases nocivos, tóxicos o inflamables generados cuando se elimina el disolvente en esa disolución, o cuando se activa por calcinación el precursor de catalizador resultante.

35 **[0037]** Cabe enfatizar que el segundo aspecto de la invención también es efectivo cuando se utiliza para formar precursores de catalizador a partir de xerogeles fabricados por otras rutas tales como intercambio de disolvente, destilación azeotrópica, liofilización, etc. y no se limita a utilizarse con xerogeles formados mediante secado por evaporación a partir de un hidrogel.

40 **[0038]** El material de soporte inorgánico poroso empleado en el primer y segundo aspecto de la invención es xerogel de sílice. Se pueden incluir otros óxidos tales como titanio o aluminio, o mezclas de dichos óxidos, en la estructura de red atómica del xerogel de sílice, pero estos también pueden estar ausentes. Los xerogeles de sílice utilizados en la invención comprenden al menos 90% en peso de SiO₂, expresado como porcentaje en peso del xerogel. Esto es debido a que la presencia de otros óxidos puede provocar el debilitamiento de la estructura del esqueleto de sílice, haciendo potencialmente más difícil lograr altas porosidades en la estructura de poros del material de soporte inorgánico. Más preferiblemente, los xerogeles de sílice comprenden al menos

95 % en peso de sílice, más preferiblemente al menos 98 % en peso de sílice. El nivel de SiO₂ en el xerogel se mide adecuadamente mediante un análisis elemental utilizando fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) como se detalla a continuación.

5 **[0039]** En esta memoria, a menos que se explique de otra manera, los porcentajes en peso se refieren a porcentajes según se miden mediante análisis elemental utilizando fluorescencia de rayos X. Dicho de otro modo, los porcentajes se expresan en relación con el material total medido por fluorescencia de rayos X. Las altas temperaturas utilizadas en la preparación de muestras para fluorescencia de rayos X significan que cualquier material volátil, tal como agua, se habrá perdido antes de la medición y no se incluirá. Para el boro, que no se puede medir mediante fluorescencia de rayos X, los porcentajes se calculan de acuerdo con el material
10 secado a 500 °C durante 4 horas.

[0040] En el precursor de catalizador del primer aspecto de la invención, el material de soporte inorgánico de xerogel de sílice puede tener una porosidad de 0,5 cm³/g a 4,0 cm³/g o de 0,5 cm³/g a 3,0 cm³/g, preferiblemente de 1,0 cm³/g a 3,0 cm³/g o de 0,8 cm³/g a 2,5 cm³/g, más preferiblemente de 1,0 cm³/g a 2,0 cm³/g. En el método del segundo aspecto de la invención, el material de soporte inorgánico de xerogel de sílice puede tener una
15 porosidad de 0,5 cm³/g a 4,0 cm³/g o de 0,5 cm³/g a 3,0 cm³/g, preferiblemente de 1,0 cm³/g a 3,0 cm³/g o de 0,8 cm³/g a 2,5 cm³/g, más preferiblemente de 1,0 cm³/g a 2,0 cm³/g.

[0041] De manera adecuada, el área de la superficie del material de soporte inorgánico es de 100 m²/g a 1000 m²/g, por ejemplo de 200 m²/g a 800 m²/g, preferiblemente de 200 m²/g a 700 m²/g, por ejemplo de 250 m²/g a 700 m²/g, más preferiblemente de 250 m²/g a 500 m²/g. El área de la superficie, junto con el volumen de los poros, se mide mediante porosimetría de nitrógeno utilizando un analizador ASAP2420 (suministrado por
20 Micromeritics Ltd, Dunstable, Bedfordshire UK). Las muestras primero se desgasifican a 270 °C durante al menos 1 hora en la estación de desgasificación del instrumento antes de medirlas. El tubo de ensayo (que contiene la muestra desgasificada) se transfiere a la estación de análisis, se sumerge en nitrógeno líquido y se determina una isoterma de nitrógeno. Se calcula un área de superficie multipunto utilizando la teoría BET
25 tomando puntos de datos en el intervalo P/P₀ de 0,08 a 0,20. Se registra una medición de volumen de poro a P/P₀ de 0,98 en la etapa de desorción.

[0042] Cuando las mediciones de porosidad y área de superficie se llevan a cabo en los precursores de catalizador, estos se han mantenido en aire a 500 °C durante 4 horas antes de la medición.

[0043] El segundo aspecto de la invención se lleva a cabo utilizando una disolución que comprende sal de cromo, carboxilato de aluminio y ácido bórico en un disolvente que es agua, alcohol alifático C₁ a C₄, o una mezcla de los mismos, como el disolvente utilizado en un proceso de intercambio de disolvente para eliminar el agua de un hidrogel del material de soporte inorgánico. El gel intercambiado y, por consiguiente, cargado se puede calentar después para evaporar el disolvente y formar el precursor de catalizador, cargado con sal de cromo, carboxilato de aluminio y ácido bórico. Este proceso es adecuado para utilizarse con hidrogeles, tales como hidrogeles de sílice, y proporciona la ventaja de que no se necesita ninguna etapa de secado adicional, como la que se requiere cuando se utilizan compuestos organometálicos en disolventes orgánicos para la
30 impregnación.

[0044] En otro método para llevar a cabo el segundo aspecto de la invención, el material de soporte inorgánico puede estar sustancialmente libre de disolvente suelto antes de llevar a cabo el método del segundo aspecto de la invención. Por disolvente suelto se entiende disolvente que se puede eliminar calentando el material de soporte inorgánico en un horno de vacío a 140 °C durante 1 hora.
40

[0045] La sal de cromo, el carboxilato de aluminio y el ácido bórico se transportan adecuadamente en el interior de una estructura de poros del material de soporte inorgánico.

[0046] Esto se puede lograr, por ejemplo, pulverizando una disolución que comprende la sal de cromo, el carboxilato de aluminio y el ácido bórico en un disolvente sobre el material de soporte inorgánico poroso, seguido de la eliminación del disolvente. Por ejemplo, si el material de soporte inorgánico poroso está en forma particulada, las partículas pueden volcarse en un mezclador, tal como un mezclador de doble cono, mientras se pulveriza la disolución sobre las mismas. Posteriormente, las partículas se pueden secar en un horno o utilizando un aparato de lecho fluidizado, o hacerlas pasar a través de un secador instantáneo para eliminar el disolvente.
45 Otro método consistiría en pulverizar la disolución sobre partículas fluidizadas en un lecho fluidizado calentado, por el que la carga de los materiales a la estructura de poros tiene lugar al mismo tiempo que la eliminación del disolvente. Otros métodos son también adecuados, tales como dispersar el material particulado en un exceso de disolución, filtrar para eliminar el exceso de disolución y después calentar las partículas mediante un medio adecuado, tal como un horno o en un aparato de lecho fluidizado, con el fin de eliminar el disolvente.
50 Preferiblemente, la humectación incipiente de las partículas portadoras porosas se utiliza como método de impregnación, siendo la disolución introducida en la estructura de poros de las partículas portadoras mediante fuerzas capilares.

[0047] Por carboxilato se entiende una sal de un carboxilato de alquilo. Los carboxilato de alquilo adecuados incluyen ácidos mono-, di- y tri- carboxílicos con 6 átomos de carbono o menos por molécula, preferiblemente 4 o menos, más preferiblemente 2 o menos. Se ha encontrado que tales carboxilatos se descomponen tras la activación del precursor de catalizador sin formación excesiva de gases nocivos o tóxicos.

5 **[0048]** Los monocarboxilatos preferidos incluyen formiato, acetato, lactato y propionato. Los dicarboxilatos preferidos incluyen oxalato, malato, maleato, malonato, glutarato, succinato y un tricarboxilato preferido es el citrato. También se pueden emplear mezclas de carboxilatos.

[0049] Preferiblemente, cuando la sal de cromo es un carboxilato es acetato de cromo. Preferiblemente, el carboxilato de aluminio es acetato de aluminio.

10 **[0050]** Se ha encontrado que la presencia de ácido bórico con el carboxilato de aluminio mejora la solubilidad del carboxilato de aluminio en la disolución acuosa y/o alcohólica y no produce precipitación del carboxilato de aluminio a las concentraciones necesarias para la deposición sobre el material de soporte inorgánico de la disolución. Se ha encontrado que la presencia de ácido bórico en una disolución de la sal de cromo y el carboxilato de aluminio mejora la solubilidad del carboxilato de aluminio en la disolución acuosa y/o alcohólica y no produce precipitación de la sal de cromo ni de la sal de aluminio, facilitando por tanto la carga del material de soporte inorgánico de la disolución. Esto da lugar a que el material de soporte inorgánico también porte ácido bórico tras la eliminación del disolvente.

15 **[0051]** Los niveles de sales presentes en la disolución se seleccionarán en función del volumen de poro del material de soporte inorgánico con el fin de obtener niveles de carga deseados para el precursor de catalizador y el catalizador activado final. Los niveles necesarios dependerán del método de impregnación utilizado y de la porosidad del material de soporte inorgánico. La disolución que comprende sal de cromo, carboxilato de aluminio y ácido bórico comprende adecuadamente de 0,05 % a 2 % en peso de cromo expresado en la forma del elemento, por ejemplo, de 0,1 % a 1 %. La disolución comprende adecuadamente de 0,1 % a 4 % en peso de aluminio expresado en la forma del elemento, por ejemplo, de 0,2 % a 2 %. La disolución comprende adecuadamente de 0,01 % de 0,4 % en peso de boro expresado en la forma del elemento, por ejemplo, de 0,02 % a 0,2 %. El nivel superior del cromo, el aluminio o el boro en la disolución no es particularmente importante. De manera adecuada, la relación de aluminio con respecto a boro en la disolución, expresada como aluminio/boro en peso, es de 50/1 a 3/1, preferiblemente de 40/1 a 4/1, más preferiblemente de 30/1 a 5/1. De manera adecuada, la relación de aluminio con respecto a cromo en la disolución, expresada como aluminio/cromo en peso, es de 25/1 a 1/2, preferiblemente de 8/1 a 2/3, más preferiblemente de 4/1 a 1/1.

20 **[0052]** Un medio adecuado para incorporar ácido bórico en la disolución implica la utilización de acetato de aluminio básico comercialmente disponible estabilizado con ácido bórico como la fuente del carboxilato de aluminio de la invención. Preferiblemente, se utiliza acetato de aluminio básico estabilizado con ácido bórico como una fuente de carboxilato de aluminio y de ácido bórico para la invención. Este material está comercialmente disponible, por ejemplo, de Sigma Aldrich en forma de un polvo blanco que comprende normalmente de 16 % a 20 % en peso de aluminio y 2,5 % en peso de boro expresados en la forma de los elementos.

25 **[0053]** El precursor de catalizador del primer aspecto de la invención, o preparado mediante el segundo aspecto de la invención, comprende adecuadamente, como material portador, normalmente depositado sobre las superficies del precursor de catalizador, de 0,01 % a 3 % en peso de cromo expresado en la forma del elemento, preferiblemente de 0,1 % a 2 %, más preferiblemente de 0,25 % a 1,5 %. El precursor de catalizador comprende de manera adecuada, como material portador, normalmente depositado sobre las superficies del precursor de catalizador, de 0,1 % a 8 % en peso de aluminio expresado en la forma del elemento, preferiblemente de 0,2 % a 4 %, más preferiblemente de 0,5 % a 2,5 %. El precursor de catalizador comprende de manera adecuada, como material portador, normalmente depositado sobre las superficies del precursor de catalizador, de 0,005 % a 2 % de boro expresado en la forma del elemento, preferiblemente de 0,05 % a 0,5 %, más preferiblemente de 0,1 % a 0,3 % en peso. El término "sobre las superficies" se entiende que incluye las superficies en el interior de cualquier estructura de poros del precursor de catalizador, además de cualquier superficie externa. Los niveles de cromo y aluminio se miden de manera adecuada mediante fluorescencia de rayos X utilizando un instrumento Phillips PW2400. Se preparan muestras para análisis en forma de gotas fusionadas utilizando un flujo de borato de litio. La fusión se produce normalmente entre 1000 °C y 1250 °C.

30 **[0054]** El boro, que no se puede medir mediante fluorescencia de rayos X, se mide de manera adecuada en la disolución utilizando espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP, por sus siglas en inglés). Normalmente, se genera un extracto añadiendo 10 cm³ de ácido nítrico a 1 g de muestra de catalizador, hirviendo y posteriormente diluyendo hasta 250 cm³. Antes del análisis de la disolución mediante plasma acoplado inductivamente, este extracto se filtra utilizando un filtro de 0,45 µm. Los valores de boro se determinan mediante comparación con estándares de boro en una matriz de ácido combinado utilizando un espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés) de Varian. El valor obtenido se corrige a un valor de sustancia seca mediante la medición de la pérdida de peso del equilibrio de

peso a 500 °C para una muestra del precursor del catalizador de la misma procedencia. El nivel de boro se expresa como peso de boro en relación al peso del material secado a 500 °C.

5 **[0055]** Las cantidades de cromo, aluminio y boro presentes como material portador (es decir, depositadas normalmente sobre las superficies del precursor de catalizador) se determinan mediante comparación con los niveles medidos en el material de soporte inorgánico antes de la impregnación para formar el precursor de catalizador. Los niveles presentes como material portador se obtienen mediante sustracción de cualquier aporte de Cr, Al o B ya en el interior de la estructura del material de soporte inorgánico. Los términos “presentes como material portador” y “depositadas sobre las superficies” incluyen material sobre las superficies contenidas en el interior de cualquier estructura de poros del material de soporte inorgánico.

10 **[0056]** El disolvente utilizado para proporcionar la disolución de sal de cromo, carboxilato de aluminio y ácido bórico es preferiblemente agua, un alcohol alifático C₁ a C₄, o una mezcla de los mismos. Esto es con el fin de evitar gases nocivos, inflamables o tóxicos al eliminar el disolvente. Agua, metanol, etanol, isopropanol y mezclas de los mismos son disolventes preferidos, con agua, metanol y etanol y sus mezclas particularmente preferidos y agua, metanol y mezclas de los mismos especialmente preferidos. El agua es particularmente útil debido a su ausencia de toxicidad e inflamabilidad. También se pueden utilizar o incorporar otros disolventes en los disolventes preferidos a niveles tales que no interfieran en el rendimiento de la invención.

15 **[0057]** Preferiblemente, el disolvente se elimina mediante evaporación con el fin de dejar sal de cromo, carboxilato de aluminio y ácido bórico depositado en el material de soporte inorgánico. Como se explica anteriormente, “eliminación” significa que se elimina suficiente disolvente para obtener un precursor de catalizador de flujo libre y fácil de transportar, y puede quedar todavía hasta 15 % o 10 % o menos en peso de disolvente expresado como porcentaje en peso del precursor de catalizador, tras la eliminación del disolvente. De manera alternativa, el disolvente puede ser eliminado sustancialmente de manera que no quede nada de disolvente suelto. Por disolvente suelto se entiende disolvente que se puede eliminar calentando el material de soporte inorgánico en un horno de vacío a 140 °C durante 1 hora.

20 **[0058]** Un tercer aspecto de la invención proporciona un método para la formación de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende calentar un precursor de catalizador de conformidad con el primer aspecto de la invención en una atmósfera no reductora a una temperatura de 200 °C a 1200 °C durante un periodo de tiempo de 30 minutos a 15 horas. Un cuarto aspecto de la invención proporciona un catalizador de polimerización de olefinas obtenido u obtenible mediante el método del tercer aspecto de la invención. La atmósfera no reductora está preferiblemente a una temperatura de 300 °C a 1100 °C, más preferiblemente de 400 °C a 900 °C. El periodo de tiempo es preferiblemente de hasta 8 horas, más preferiblemente de hasta 6 horas.

25 **[0059]** Preferiblemente, la atmósfera no reductora es una atmósfera que contiene oxígeno tal como aire u oxígeno o mezclas de los mismos. Este proceso se conoce como activación o calcinación del precursor de catalizador con el fin de formar el catalizador de polimerización de olefinas activo.

30 **[0060]** Para catalizadores de la técnica anterior, en particular aquellos en los que el precursor de catalizador se cargó con compuestos de cromo y aluminio organometálicos entregados a partir de disolventes alifáticos, este proceso de activación podría ocasionar la formación de componentes volátiles nocivos y/o tóxicos como los compuestos de cromo y aluminio descompuestos durante el proceso de activación. La presente invención evita la formación de tales subproductos de activación indeseables.

35 **[0061]** Normalmente, el catalizador de polimerización de olefinas activado comprende niveles de cromo, aluminio y boro, como material portador, similares a los niveles preferidos detallados anteriormente para el precursor de catalizador. Las técnicas de medición para Cr, Al y B implican pretratamiento antes o durante el análisis de manera que los niveles medidos para el precursor de catalizador y el catalizador activado son en esencia los mismos. La difusión activada térmicamente durante el proceso de activación/calcinación para el catalizador puede provocar que el Al y el Cr transportados se esparzan por la estructura del material de soporte inorgánico, en vez de estar presentes en sus superficies. Los niveles de cromo y aluminio se miden de manera adecuada mediante fluorescencia de rayos X como se detalla anteriormente. El boro también se mide como se detalla anteriormente. Las cantidades presentes como material portado en el catalizador se obtienen mediante sustracción de las cantidades medidas de Cr, Al y B que ya están en el material de soporte inorgánico antes de la impregnación para formar un precursor de catalizador.

40 **[0062]** Un quinto aspecto de la invención corresponde a un método para la polimerización de uno o varios alquenos C₂ a C₈ caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de conformidad con el cuarto aspecto de la invención. Se pueden emplear mezclas de alquenos o alquenos en combinación con otros monómeros. La utilización de los catalizadores preparados utilizando los métodos de la invención y de los precursores de catalizador de la invención, no está particularmente restringida a la polimerización de alquenos, pero es particularmente adecuada para ese propósito. Los cocatalizadores se pueden utilizar en combinación con los catalizadores preparados a partir de los precursores de la invención o mediante el método de la invención. Normalmente, tras la activación del

catalizador, se enfría a temperatura ambiente y se almacena listo para su utilización en la polimerización. El catalizador preparado utilizando la invención se puede utilizar en una variedad de rutas de homo- o copolimerización, por ejemplo para la producción de polietilenos, mediante rutas de proceso tales como polimerización en disolución, polimerización en bucle para suspensión, polimerización en disolución con tanque de flujo de agitación continuo (CSTR, por sus siglas en inglés) o polimerización en fase gaseosa.

[0063] A continuación se describirán modos de realización específicos de la presente invención, únicamente a modo de ejemplo.

Ejemplos

[0064] En los ejemplos detallados a continuación, se determinó el índice de fluidez de carga alta (HLMI, por sus siglas en inglés) y el índice de fluidez (MI, por sus siglas en inglés) de conformidad con ASTM D-1238 utilizando cargas de 21,6 kg y 2,16 kg respectivamente a 190 °C.

[0065] Se encontró que los materiales de soporte de xerogel de sílice utilizados contenían cantidades no mensurables de cromo, aluminio o boro, medidas mediante los métodos detallados anteriormente en el presente documento, antes de llevar a cabo los experimentos de deposición que se detallan a continuación.

Ejemplo 1 (comparativo - organometales de heptano - homopolimerización - 700 °C)

[0066] Se prepararon 100 g de un soporte de xerogel de sílice (sílice puro) mediante secado por evaporación de un hidrogel. El soporte tenía un área de superficie y un volumen de poro mediante porosimetría de nitrógeno, medidos como se detalla anteriormente, utilizando un analizador ASAP 2420 de Micromeritics, de 381 m²/g y 1,76 cm³/g.

[0067] Las partículas de soporte tenían la siguiente distribución de diámetro de partículas medida utilizando un Mastersizer™ de Malvern Modelo S: d₉₀ de 169,3 μm, d₅₀ de 114,6 μm y d₁₀ de 63,4 μm.

[0068] Se añadieron 100 g del soporte de xerogel de sílice (presecado a 140 °C) a un matraz de reacción seco equipado con un agitador. Se añadieron 600 cm³ de heptano al matraz para formar una suspensión de sílice/heptano. Se añadieron 6,78 g de acetilacetato de cromo a otro matraz limpio y seco que contenía un agitador magnético. Se añadieron 50 cm³ de heptano al acetilacetato de cromo y se añadieron 64,3 cm³ de disolución de triisobutilaluminio (1,0 Molar de disolución en heptano) a la suspensión de acetilacetato de cromo agitada. Se dejó enfriar esta mezcla de reacción. A continuación, se transfirió la disolución del compuesto Cr/Al al matraz que contenía sílice y heptano. La suspensión resultante se agitó durante una hora adicional y después se añadieron 6,4 cm³ de metanol a la suspensión. Se detuvo la agitación y se dejó que las partículas del precursor de catalizador se depositaran. Se filtró la suspensión para eliminar el exceso de heptano y se secó la torta de filtro residual, que estaba humedecida con disolvente, en un horno de vacío a 140 °C para proporcionar un polvo verde de flujo libre. El precursor de catalizador resultante contenía 1,06 % en peso de cromo y 1,76 % en peso de aluminio expresados en la forma de los respectivos elementos. Se determinaron el área de superficie y el volumen de poros para el precursor de catalizador utilizando el instrumento ASAP 2420 de Micromeritics, y fueron 358 m²/g y 1,66 cm³/g respectivamente.

[0069] Se activaron 10 g de este precursor de catalizador en un reactor de lecho fluidizado utilizando aire seco como gas de fluidización. La temperatura se mantuvo a 700 °C durante 5 horas antes de enfriar y cambiar a nitrógeno. Se transfirieron 0,148 g de catalizador activado a un reactor de polimerización de suspensión de isobutano de 5 litros y se analizó bajo condiciones de homopolimerización utilizando etileno. La presión total del reactor fue 40,3 atm y la presión parcial del etileno 16,0 atm. El reactor se mantuvo a 104 °C. Se produjeron 370 g de polietileno y se calculó la actividad del catalizador como 2640 g/g/hr. El polímero tenía un índice de fluidez de 0,22 g/10 min, un índice de fluidez de carga alta de 19,7 g/10 min y una densidad de 0,9611 g/cm³.

Ejemplo 2 (de conformidad con la invención - homopolimerización - 700 °C)

[0070] Se preparó una disolución metanólica de acetato de cromo y acetato de aluminio añadiendo 1,15 g de acetato de cromo y 2,84 g de acetato de aluminio básico estabilizado con ácido bórico a un vaso de precipitación que contenía un agitador magnético. Se añadieron aproximadamente 50 cm³ de metanol y se agitó la composición durante 1 hora de manera que todas las sales de cromo y de aluminio se disolvieron. Se añadió esta disolución de cromo y aluminio a 30 g del soporte de xerogel de sílice secado como se utiliza en el Ejemplo 1, de manera que las especies de cromo y de aluminio se impregnaron en el soporte. Se eliminó el metanol del precursor de catalizador así formado mediante secado en un horno de vacío a 140 °C durante 3 horas. El polvo del precursor de catalizador azul/verde resultante tenía contenidos de cromo y aluminio de 0,93 % y 1,87 % en peso. El área de superficie y el volumen de poros determinados utilizando el ASAP 2420 de Micromeritics fueron 364 m²/g y 1,67 cm³/g respectivamente.

[0071] Se activaron 10 g de este precursor de catalizador en un reactor de lecho fluidizado utilizando aire seco como gas de fluidización. La temperatura se mantuvo a 700 °C durante 5 horas antes de enfriar y cambiar a nitrógeno.

5 [0072] Se transfirieron 0,172 g de catalizador activado a un reactor de polimerización de suspensión de isobutano de 5 litros y se analizó bajo condiciones de homopolimerización (es decir, utilizando etileno como monómero) con respecto al Ejemplo 1. La presión total del reactor fue 40,3 atm y la presión parcial del etileno 16,0 atm. El reactor se mantuvo a 104 °C. Se produjeron 431 g de polietileno y se calculó la actividad del catalizador a 2839 g/g/hr. El polímero tenía un índice de fluidez de 0,22 g/10 min, un índice de fluidez de carga alta de 19,4 g/10 min y una densidad de 0,9606 g/cm³.

10 **Ejemplo 3 (comparativo - Cr secuencialmente después impregnación Al - homopolimerización - 700 °C)**

[0073] Se preparó una disolución acuosa de acetato de cromo diluyendo una disolución de acetato de cromo que contenía 7,68 % en peso de cromo con 2201 cm³ de agua adicionales. Esta disolución se añadió a 1500 g de xerogel de sílice como se detalla en el Ejemplo 1. Se eliminó el agua para producir un catalizador de flujo libre con un contenido de cromo de 0,97 %. El área de superficie y el volumen de poros fueron 380 m²/g y 1,62 cm³/g (ASAP 2420 de Micromeritics).

15 [0074] Se presecaron 70 g de esta sílice que contenía Cr a 140 °C durante 4 horas y se colocó en un matraz sellado. Se añadieron 250 cm³ de heptano. Bajo una purga de nitrógeno se añadieron 43 cm³ de 1,0 Molar de disolución de triisobutilaluminio en heptano. Después de agitación durante 30 minutos, la composición se filtró y la torta de filtro resultante se secó en un horno de vacío a 140 °C. El polvo del precursor de catalizador azul/verde pálido generado tenía contenidos de cromo y de aluminio de 0,95 % y 1,71 % en peso expresados en la forma de los respectivos elementos. El área de superficie y el volumen de poros para el precursor de catalizador medidos utilizando el ASAP 2420 de Micromeritics fueron 375 m²/g y 1,61 cm³/g respectivamente.

[0075] Se activaron 10 g de este catalizador en un reactor de lecho fluidizado utilizando aire seco como gas de fluidización. La temperatura se mantuvo a 700 °C durante 5 horas antes de enfriar y cambiar a nitrógeno.

25 [0076] Se transfirieron 0,172 g de catalizador activado a un reactor de polimerización de suspensión de isobutano de 5 litros y se analizó bajo condiciones de homopolimerización como se utiliza para el Ejemplo 1. La presión total del reactor fue 39,9 atm y la presión parcial del etileno 15,9 atm. El reactor se mantuvo a 104 °C. Se produjeron 447 g de polietileno y se calculó la actividad del catalizador a 2997 g/g/hr. El polímero tenía un índice de fluidez de 0,14 g/10 min, un índice de fluidez de carga alta de 14,4 g/10 min y una densidad de 0,9602 g/cm³.

30 **Ejemplo 4 (de conformidad con la invención - copolimerización - activación a 600 °C)**

[0077] Se preparó una disolución acuosa de acetato de cromo y acetato de aluminio añadiendo 33,5 g de acetato de cromo y 96,4 g de acetato de aluminio básico estabilizado con ácido bórico a un vaso de precipitación. Se añadieron aproximadamente 1,44 litros de agua y se agitó la composición durante 1 hora de manera que todas las sales de cromo y de aluminio se disolvieron. Se añadió esta disolución de cromo y aluminio a 1 kg de soporte de sílice que tenía un área de superficie de 377 m²/g y un volumen de poros de 1,75 cm³/g, determinados ambos parámetros utilizando el instrumento ASAP 2420 de Micromeritics.

35 [0078] Se eliminó el agua del precursor de catalizador resultante que producía un polvo de catalizador azul/gris que tenía contenidos de cromo y aluminio de 1,00 % y 1,98 % en peso de los respectivos elementos. Se determinó el contenido de boro a 2130 ppm. El área de superficie y el volumen de poros determinados utilizando el ASAP 2420 de Micromeritics fueron 354 m²/g y 1,63 cm³/g respectivamente. La distribución del diámetro de las partículas se determinó para este catalizador mediante un Mastersizer™ de Malvern Modelo S que indicó: d₁₀ de 75,1 μm, d₅₀ de 126 μm y d₉₀ de 180,6 μm. Se activaron 10 g de este precursor de catalizador en un reactor de lecho fluidizado utilizando aire seco como gas de fluidización. La temperatura se mantuvo a 600 °C durante 5 horas antes de enfriar y cambiar a nitrógeno.

45 [0079] Se transfirieron 0,180 g de catalizador activado a un reactor de polimerización de suspensión de isobutano de 5 litros y se analizó bajo condiciones de copolimerización con 15 cm³ de hexano. La presión total del reactor fue 40,1 atm y la presión parcial del etileno 15,8 atm. El reactor se mantuvo a 100 °C. Se produjeron 468 g de copolímero y se calculó la actividad del catalizador a 2643 g/g/hr. El copolímero tenía un índice de fluidez de carga alta de 10,8 g/10 min y una densidad de 0,9487 g/cm³.

50 **Ejemplo 5 (comparativo - sin Al - copolimerización - activación a 600 °C)**

[0080] Se preparó una disolución acuosa de acetato de cromo añadiendo 33,5 g de acetato de cromo a un vaso de precipitación. Se añadieron aproximadamente 1,44 litros de agua y se agitó la composición durante 1 hora de manera que todo el acetato de cromo se disolvió. Se añadió esta disolución de cromo a 1 kg de soporte de sílice como se describe en el Ejemplo 4.

[0081] Se eliminó el agua del precursor de catalizador resultante que producía un polvo de catalizador azul/gris que tenía un contenido de cromo de 1,03 % en peso. El área de superficie y el volumen de poros determinados utilizando el ASAP 2420 de Micromeritics fueron 376 m²/g y 1,69 cm³/g respectivamente. La distribución del diámetro de las partículas se determinó para este catalizador mediante un Mastersizer™ de Malvern Modelo S que indicó: d₁₀ de 75,4 μm, d₅₀ de 126,2 μm y d₉₀ de 181,3 μm. Se activaron 10 g de este precursor de catalizador en un reactor de lecho fluidizado utilizando aire seco como gas de fluidización. La temperatura se mantuvo a 600 °C durante 5 horas antes de enfriar y cambiar a nitrógeno.

[0082] Se transfirieron 0,178 g de catalizador activado a un reactor de polimerización de suspensión de isobutano de 5 litros y se analizó bajo condiciones de copolimerización con 15 cm³ de hexano. La presión total del reactor fue 40,0 atm y la presión parcial del etileno 15,8 atm. El reactor se mantuvo a 100 °C. Se produjeron 459 g de copolímero y se calculó la actividad del catalizador a 2630 g/g/hr. El copolímero tenía un índice de fluidez de carga alta de 5,7 g/10 min y una densidad de 0,9466 g/cm³.

Ejemplo 6 (de conformidad con la invención - copolimerización - activación a 600 °C)

[0083] Se preparó una disolución metanólica de acetato de cromo y acetato de aluminio añadiendo 5,14 g de acetato de cromo y 13,67 g de acetato de aluminio básico estabilizado con ácido bórico a un vaso de precipitación que contenía un agitador magnético.

[0084] Se añadieron aproximadamente 240 cm³ de metanol y se agitó la composición durante 1 hora de manera que todas las sales de cromo y de aluminio se disolvieron. Se añadió esta disolución de cromo y aluminio a 150 g de soporte de sílice que tenía un área de superficie de 383 m²/g y un volumen de poros de 1,75 cm³/g, determinados ambos parámetros utilizando el instrumento ASAP2420 de Micromeritics, de manera que las especies de cromo y de aluminio se impregnaron en la sílice. Se eliminó el exceso de metanol del catalizador mediante secado en un horno de vacío a 140 °C durante 3 horas. El polvo del catalizador azul/gris resultante tenía contenidos de cromo y aluminio de 1,03 % y 1,92 % en peso de los respectivos elementos. Se determinó el contenido de boro a 1600 ppm en peso. El área de superficie y el volumen de poros determinados utilizando el ASAP 2420 de Micromeritics fueron 361 m²/g y 1,63 cm³/g respectivamente. La distribución del diámetro de las partículas se determinó mediante un Mastersizer™ de Malvern Modelo S e indicó d₁₀ de 65,5 μm, d₅₀ de 118,4 μm y d₉₀ de 176,4 μm.

[0085] Se activaron 10 g de este catalizador en un reactor de lecho fluidizado utilizando aire seco como gas de fluidización. La temperatura se mantuvo a 600 °C durante 5 horas antes de enfriar y cambiar a nitrógeno.

[0086] Se transfirieron 0,193 g de catalizador activado a un reactor de polimerización de suspensión de isobutano de 5 litros y se analizó bajo condiciones de copolimerización con 15 cm³ de hexano. La presión total del reactor fue 40,0 atm y la presión parcial del etileno 15,8 atm. El reactor se mantuvo a 100 °C. Se produjeron 490 g de copolímero y se calculó la actividad del catalizador a 2340 g/g/hr. El copolímero tenía un índice de fluidez de carga alta de 8,6 g/10 min y una densidad de 0,9503 g/cm³.

Ejemplo 7 (comparativo - organometales de heptano - copolimerización - activación a 600 °C)

[0087] Se añadieron 150 g del soporte de sílice (presecado a 140 °C) con un área de superficie y un volumen de poros medidos mediante ASAP 2420 de Micromeritics de 393 m²/g y 1,73 cm³/g respectivamente a un matraz de reacción seco equipado con un agitador. Se añadieron 900 cm³ de heptano al matraz para formar una suspensión de sílice/heptano. Se añadieron 9,51 g de acetilacetato de cromo a otro matraz limpio y seco que contenía un agitador magnético. Se añadieron 80 cm³ de heptano al acetilacetato de cromo y se añadieron 100,1 cm³ de 1,0 molar de disolución de triisobutilaluminio en heptano a la suspensión de acetilacetato de cromo agitada. Se dejó enfriar esta mezcla de reacción. A continuación, se transfirió la disolución del compuesto Cr/Al al matraz que contenía sílice y heptano. La suspensión resultante se agitó durante una hora adicional y después se añadieron 9,6 cm³ de metanol a la suspensión. Se detuvo la agitación y se dejó que las partículas del catalizador se depositaran. Se filtró la suspensión para eliminar el exceso de heptano y se secó la torta de filtro humedecida con disolvente residual en un horno de vacío a 140 °C para proporcionar un polvo verde de flujo libre. El precursor de catalizador resultante contenía 0,99 % en peso de cromo y 1,86 % en peso de aluminio en la forma de los respectivos elementos. Se determinaron el área de superficie y el volumen de poros utilizando un instrumento ASAP 2420 de Micromeritics y fueron 375 m²/g y 1,63 cm³/g respectivamente.

[0088] Se activaron 10 g de este precursor de catalizador en un reactor de lecho fluidizado utilizando aire seco como gas de fluidización. La temperatura se mantuvo a 600 °C durante 5 horas antes de enfriar y cambiar a nitrógeno.

[0089] Se transfirieron 0,190 g de catalizador activado a un reactor de polimerización de suspensión de isobutano de 5 litros y se analizó bajo condiciones de copolimerización (15 cm³ de hexano). La presión total del reactor fue 40,1 atm y la presión parcial del etileno 15,9 atm. El reactor se mantuvo a 100 °C. Se produjeron 484 g de copolímero y se calculó la actividad del catalizador a 2215 g/g/hr. El copolímero tenía un índice de fluidez de carga alta de 8,0 g/10 min y una densidad de 0,9508 g/cm³.

Ejemplo 8 (comparativo – nitratos de cromo y aluminio utilizados - copolimerización - activación a 600 °C)

[0090] Se preparó una disolución metanólica de nitrato de cromo y nitrato de aluminio añadiendo 7,54 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 25,71 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a un vaso de precipitación que contenía un agitador magnético. Se añadieron aproximadamente 143 cm^3 de metanol y se agitó la composición durante 1 hora de manera que todas las sales de cromo y de aluminio se disolvieron. Se añadió la disolución de cromo/aluminio a 100 g de sílice que tenía un área de superficie de 377 m^2/g y un volumen de poros de 1,75 cm^3/g , determinados ambos parámetros utilizando un instrumento ASAP2420 de Micromeritics.

[0091] Se eliminó el exceso de metanol del precursor de catalizador mediante secado en un horno de vacío a 140 °C durante 3 horas. El precursor de catalizador azul/verde resultante tenía contenidos de cromo y aluminio de 1,06 % y 1,96 % en peso de los respectivos elementos. El área de superficie y el volumen de poros determinados para el precursor utilizando el ASAP2420 de Micromeritics fueron 362 m^2/g y 1,64 cm^3/g respectivamente.

[0092] La distribución del tamaño de las partículas se determinó mediante un Mastersizer™ de Malvern Modelo S e indicó d_{10} de 73,8 μm , d_{50} de 125,2 μm y d_{90} de 180,4 μm .

[0093] Se activaron 10 g de este catalizador en un reactor de lecho fluidizado utilizando aire seco como gas de fluidización. La temperatura se mantuvo a 600 °C durante 5 horas antes de enfriar y cambiar a nitrógeno.

[0094] Se transfirieron 0,185 g de catalizador activado a un reactor de polimerización de suspensión de isobutano de 5 litros y se analizó bajo condiciones de copolimerización (utilizando 15 cm^3 de hexano). La presión total del reactor fue 40,1 atm y la presión parcial del etileno 16,0 atm. El reactor se mantuvo a 100 °C. Se produjeron 485 g de copolímero y se calculó la actividad del catalizador a 2666 g/g/hr. El copolímero tenía un índice de fluidez de carga alta de 6,4 g/10 min y una densidad de 0,9508 g/ cm^3 .

Ejemplo 9 (comparativo - organometales de heptano)

[0095] Se prepararon 100 g de un soporte de xerogel de sílice (sílice puro) mediante liofilización de un hidrogel. El soporte tenía un área de superficie y un volumen de poros mediante porosimetría de nitrógeno, medidos como se detalla anteriormente, utilizando un instrumento ASAP 2420 de Micromeritics, de 321 m^2/g y 2,32 cm^3/g .

[0096] Las partículas de soporte tenían la siguiente distribución de diámetro de partículas medida utilizando un Mastersizer™ de Malvern Modelo S: d_{90} de 182,8 μm , d_{50} de 76,5 μm y d_{10} de 12,9 μm . Se añadieron 25 g del soporte de xerogel de sílice (presecado a 140 °C) a un matraz de reacción seco equipado con un agitador. Se añadieron 150 cm^3 de heptano al matraz para formar una suspensión de sílice/heptano. Se añadieron 1,82 g de acetilacetato de cromo a otro matraz limpio y seco que contenía un agitador magnético. Se añadieron 20 cm^3 de heptano al acetilacetato de cromo y se añadieron 17,3 cm^3 de disolución de 1,0 Molar de triisobutilaluminio en heptano a la suspensión de acetilacetato de cromo agitada. Se dejó enfriar esta mezcla de reacción. A continuación, se transfirió la disolución del compuesto Cr/Al al matraz que contenía sílice y heptano. La suspensión resultante se agitó durante una hora adicional y después se añadió 1,7 cm^3 de metanol a la suspensión. Se detuvo la agitación y se dejó que las partículas del precursor de catalizador se depositaran. Se filtró la suspensión para eliminar el exceso de heptano y se secó la torta de filtro residual, que estaba humedecida con disolvente, en un horno de vacío a 140 °C para proporcionar un polvo verde de flujo libre. El precursor de catalizador resultante contenía 1,05 % en peso de cromo y 1,73 % en peso de aluminio expresados en la forma de los respectivos elementos. Se determinaron el área de superficie y el volumen de poros para el precursor de catalizador utilizando el instrumento ASAP 2420 de Micromeritics y fueron 301 m^2/g y 2,21 cm^3/g respectivamente.

Ejemplo 10 (de conformidad con la invención)

[0097] Se preparó una disolución metanólica de acetato de cromo y acetato de aluminio añadiendo 1,07 g de acetato de cromo y 2,85 g de acetato de aluminio básico estabilizado con ácido bórico a un vaso de precipitación que contenía un agitador magnético.

Se añadieron aproximadamente 74 cm^3 de metanol y se agitó la composición durante 1 hora de manera que todas las sales de cromo y de aluminio se disolvieron. Se añadió esta disolución de acetato de cromo, acetato de aluminio y ácido bórico a 30 g de soporte de xerogel de sílice como se utiliza en el Ejemplo 9, de manera que las especies de cromo, aluminio y boro se impregnaron en el soporte. Se eliminó el metanol del precursor de catalizador así formado mediante secado en un horno de vacío a 140 °C durante 3 horas. El polvo del precursor de catalizador azul/verde resultante tenía contenidos de cromo y aluminio de 0,96 % y 1,76 % en peso expresados en la forma de los respectivos elementos. Se determinó el contenido de boro a 1380 ppm en peso. El área de superficie y el volumen de poros determinados utilizando el ASAP 2420 de Micromeritics fueron 306 m^2/g y 2,13 cm^3/g respectivamente.

5 [0098] Cabe señalar que los Ejemplos del 1 al 3 trataban todos sobre homopolimerización equivalente a 700 °C con catalizadores que tienen tamaños de partículas, volúmenes de poros y áreas de superficies similares y cargas de Cr y Al similares. El ejemplo 1 era un catalizador preparado de conformidad con la técnica anterior. El ejemplo 2, utilizando un catalizador preparado de conformidad con la invención, proporcionó densidad de homopolímero e índices de fluidez que eran similares a los resultantes de la utilización del catalizador de la técnica anterior. El ejemplo 3, en el que se preparó el catalizador mediante deposición de Cr de disolución acuosa seguido de la deposición de Al mediante una ruta organometálica, produjo un homopolímero en el que los índices de fluidez eran considerablemente inferiores a los de los ejemplos 1 o 2, lo que demuestra la naturaleza diferente del catalizador preparado por esta ruta. La activación del catalizador del Ejemplo 1 también ocasionó la formación de gases nocivos.

10 [0099] Los ejemplos del 4 al 8 trataban todos sobre copolimerización a 600 °C. Una vez más, los tamaños de las partículas, las áreas de las superficies y los volúmenes de los poros de los catalizadores fueron sustancialmente los mismos, al igual que lo fueron las cargas de Cr y Al, salvo en el Ejemplo 5, en el que sólo había Cr presente (sin Al). El ejemplo 7 (comparativo) correspondía a la utilización de un catalizador preparado de conformidad con la técnica anterior utilizando una ruta organometálica. Produjo un copolímero de valor de índice de fluidez de carga alta de 8,0. Los ejemplos 4 y 6 utilizaron catalizadores preparados mediante modos de realización del método de la invención, con Cr/Al depositado a partir de disoluciones acuosas y de metanol respectivamente. Estas produjeron valores de índice de fluidez de carga alta de 10,8 y 8,6 respectivamente, lo que demuestra que los catalizadores preparados de conformidad con la invención pueden igualar o exceder los valores de índice de fluidez de carga alta de los catalizadores de la técnica anterior. El ejemplo 5 (comparativo), sin aluminio, no produjo el valor de índice de fluidez de carga alta requerido de 8,0 o más. El Ejemplo 8 (comparativo), en el que el catalizador se preparó utilizando deposición de nitratos de cromo y aluminio de disolución metanólica, tampoco produjo un índice de fluidez de carga alta adecuado (el valor fue sólo 6,4). Además, la activación de los catalizadores de los Ejemplos 7 y 8 ocasionó la formación de gases nocivos.

15 [0100] Los Ejemplos 9 y 10 se refieren a un modo de realización del método del segundo aspecto de la invención para formar precursores de catalizador sobre portadores inorgánicos de porosidad alta, que se han fabricado mediante una ruta de liofilización. Aunque hay una pequeña reducción en la porosidad que resulta de la aplicación del método, es evidente que el método sigue siendo aplicable a tales portadores de porosidad alta sin colapso del portador.

20 [0101] Por consiguiente, puede observarse que los catalizadores activados preparados utilizando precursores de conformidad con la invención proporcionan índices de fluidez de polímeros iguales o superiores a los de los catalizadores de la técnica anterior preparados a partir de precursores fabricados mediante una ruta organometálica convencional. Además, los catalizadores tienen actividades similares, pero no ocasionan la formación de gases nocivos durante la activación del catalizador a partir de los precursores de catalizador de la invención. Además, el método de la invención no produce una pérdida sustancial de porosidad del precursor de catalizador resultante en comparación con los métodos de la técnica anterior para la formación de precursores.

25 [0102] Cabe entender que se pueden realizar modificaciones en los ejemplos sin alejarse del alcance de la invención como se define en la reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, el soporte de xerogel se podría preparar moliendo un hidrogel para formar una suspensión acuosa, seguido de secado por atomización en lugar de mediante secado por evaporación directo de un hidrogel.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Precursor de catalizador para un catalizador de polimerización de olefinas que comprende un xerogel de sílice que comprende al menos 90 % en peso de SiO_2 y que transporta en el interior de una estructura de poros del xerogel de sílice: una sal de cromo, seleccionada de entre carboxilato de cromo, sulfato de cromo, cloruro de cromo y una mezcla de los mismos; carboxilato de aluminio; y ácido bórico.
2. Precursor de catalizador de conformidad con la reivindicación 1 en el que la sal de cromo es carboxilato de cromo.
3. Precursor de catalizador de conformidad con la reivindicación 2 en el que la sal de cromo es acetato de cromo.
- 10 4. Precursor de catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el carboxilato de aluminio es acetato de aluminio.
5. Precursor de catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el xerogel de sílice está en forma de partículas que tienen un diámetro de partícula medio en peso de 1 a 300 micrómetros.
- 15 6. Precursor de catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el precursor de catalizador comprende, como material transportado, de 0,01 % a 3 % en peso de cromo expresado en la forma del elemento, de 0,1 % a 8 % en peso de aluminio expresado en la forma del elemento y de 0,005 % a 2 % en peso de boro expresado en la forma del elemento.
7. Método para preparar un precursor de catalizador para un catalizador de polimerización de olefinas de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el método las etapas consistentes en:
- 20 i) proporcionar un material de soporte inorgánico que es un xerogel de sílice que comprende al menos 90 % en peso de SiO_2 que tiene una porosidad de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $4,0 \text{ cm}^3/\text{g}$,
- ii) proporcionar una disolución que comprende sal de cromo, carboxilato de aluminio y ácido bórico en un disolvente que es agua, alcohol alifático C_1 a C_4 , o una mezcla de los mismos,
- 25 iii) depositar la disolución sobre el xerogel de sílice, y
- iv) eliminar el disolvente para formar el precursor de catalizador que comprende sal de cromo, carboxilato de aluminio y ácido bórico en el interior de la estructura de poros del xerogel de sílice.
8. Método de conformidad con la reivindicación 7 en el que el disolvente se elimina mediante evaporación.
9. Método de conformidad con la reivindicación 7 en el que el material de soporte inorgánico es un xerogel de sílice preparado mediante evaporación de agua a partir de un hidrogel de sílice.
- 30 10. Método para la formación de un catalizador de polimerización de olefinas que comprende calentar un precursor de catalizador de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 6 en una atmósfera no reductora a una temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de tiempo de 30 minutos a 15 horas.
11. Catalizador de polimerización de olefinas obtenido u obtenible mediante el método de la reivindicación 10.
- 35 12. Método para polimerizar uno o varios α -alquenos C_2 a C_8 **caracterizado porque** la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de conformidad con la reivindicación 11.