

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 142**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2011 PCT/EP2011/059289**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2011 WO11157582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2011 E 11723086 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2582731**

54 Título: **Componentes catalíticos para la polimerización de olefinas y catalizadores obtenidos**

30 Prioridad:

18.06.2010 EP 10166443

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

26.04.2017

73 Titular/es:

**BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)
Brühler Strasse 60
50389 Wesseling, DE**

72 Inventor/es:

**GUNDERT, FRIEDHELM y
SCHNEIDER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 610 142 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Componentes catalíticos para la polimerización de olefinas y catalizadores obtenidos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de componentes catalizadores para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es hidrógeno o radical hidrocarbonado que tiene 1-12 átomos de carbono. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de componentes catalíticos adecuados para la preparación de homopolímeros y copolímeros de etileno y a los catalizadores obtenidos a partir de ellos. Específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de componentes catalíticos sólidos, que comprenden titanio magnesio y halógeno, que comprende una secuencia especificada de etapas de reacción.

Los catalizadores se utilizan de manera adecuada en procedimientos de (co)polimerización de etileno para preparar (co)polímeros, que tienen una distribución del peso molecular (MWD) media-estrecha y una actividad elevada. La MWD es una característica importante de los polímeros de etileno, ya que afecta tanto el comportamiento reológico y, por lo tanto, la procesabilidad, como las propiedades mecánicas finales. En particular, los polímeros con una MWD estrecha son adecuados para las películas fundidas y el moldeado por inyección, ya que minimizan los problemas de deformación y encogimiento del artículo manufacturado. La amplitud de la distribución del peso molecular de los polímeros de etileno se expresa por lo general como una relación de fluidez de la masa fundida $\text{FRR}_{21.6/5}$ o una relación de fluidez de la masa fundida $\text{FRR}_{21.6/2.16}$. $\text{FRR}_{21.6/5}$ es la relación entre el índice de fluidez medido por una carga de 21,6 Kg y el índice de fluidez medido por una carga 5 Kg, mientras que $\text{FRR}_{21.6/2.16}$ es la relación entre el índice de fluidez medido por una carga de 21,6 Kg y el índice de fluidez medido por una carga 2,16 Kg. Las mediciones del índice de fluidez se llevan a cabo con arreglo a la norma ISO1133 y a 190°C.

Los componentes catalizadores que tienen la capacidad de dar polímeros con una distribución de peso molecular estrecha también son útiles para preparar composiciones poliméricas con una distribución de peso molecular amplia. De hecho, uno de los métodos más comunes para preparar polímeros de MWD amplia es el proceso de múltiples etapas basado en la producción de fracciones de polímero de diferente peso molecular en cada etapa, que forman secuencialmente macromoléculas de diferente longitud sobre las partículas del catalizador.

El control del peso molecular obtenido en cada etapa se puede llevar a cabo de conformidad con diferentes métodos, por ejemplo, al variar las condiciones de polimerización o el sistema catalizador en cada etapa o mediante el uso de un regulador de peso molecular. La regulación con hidrógeno es el método preferido en las plantas industriales. Se ha observado que se pueden obtener composiciones finales de propiedades óptimas cuando se utiliza un catalizador capaz de proporcionar polímeros con MWD estrecha y diversos pesos moleculares promedio en cada una de las etapas que, cuando se combinan, forman composiciones finales con una amplia distribución de peso molecular. En estos procesos de múltiples etapas, una etapa crítica es aquella en la que se prepara la fracción de polímero de peso molecular medio inferior. De hecho, una de las características importantes que el catalizador debe poseer es la denominada "respuesta de hidrógeno", es decir, la capacidad de reducir el peso molecular del polímero producido con respecto a la concentración creciente de hidrógeno. Una mayor respuesta de hidrógeno significa que se requiere una cantidad menor de hidrógeno para producir un polímero con un cierto peso molecular. A su vez, un catalizador con buena respuesta de hidrógeno también mostraría normalmente una mayor actividad en la polimerización de etileno dado que el hidrógeno tiene un efecto depresivo sobre la actividad del catalizador. Además, es también importante que las cadenas de polímero muestren una cantidad limitada de ramificaciones de cadena larga, que en ciertas aplicaciones son responsables de reducir ciertas propiedades, como resistencia al impacto y ESCR.

En vista de lo anterior, sería por lo tanto útil tener un componente catalizador capaz de proporcionar polímeros de etileno con una distribución de peso molecular estrecha, junto con un buen equilibrio de actividad de polimerización y estabilidad morfológica.

Un componente catalizador para uso en la (co)polimerización de etileno se describe en el documento WO03 / 099882. Se refiere a la polimerización en presencia de un catalizador, que consiste en el producto de la reacción de una dispersión gelatinosa de alcóxido de magnesio con un compuesto de metal de transición (componente a) y un compuesto organometálico (componente b). La reacción entre la dispersión gelatinosa de alcóxido de magnesio y el compuesto de metal de transición para la formación del componente (a) se lleva a cabo en la fase de hidrocarburo líquido. La mezcla de reacción así obtenida se hace reaccionar directamente con el compuesto de organoaluminio (b) sin ningún tratamiento intermedio. Aunque exhibía propiedades de interés, el catalizador no produjo una actividad de polimerización lo suficientemente alta ni una distribución de peso molecular lo suficientemente estrecha. En principio, el estrechamiento de la MWD podría obtenerse mediante ciertos compuestos donadores de electrones oxigenados. Sin embargo, esto implica normalmente una actividad de polimerización reducida del catalizador. En el caso de los catalizadores descritos en el documento WO03/099882, la actividad todavía no es particularmente alta, por lo que el uso de un donador de electrones para reducir la MWD implicaría una actividad demasiado baja para el funcionamiento en una planta industrial. Otros catalizadores que muestran una MWD amplia se divulgan en EP068256. En dicha referencia, la primera reacción entre el alcóxido de magnesio y el compuesto de metal de transición se lleva a cabo mediante relaciones molares Metal/Mg superiores a uno y, en particular, de 1 a 5 y, preferiblemente, de 1,4 a 3,5. Cuando se lleva a cabo una etapa de reacción adicional, como en el ejemplo 1, la relación molar Metal/Mg también fue superior a 1, particularmente, 1,5.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que, mediante la modificación de la receta de preparación del catalizador descrita en la técnica anterior, es posible mejorar en gran medida su actividad de polimerización al hacerla adecuada para uso en combinación con un donador de electrones. Por lo tanto, uno de los objetos de la presente invención es un proceso para la preparación de un componente catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende:

(a) hacer reaccionar en un medio de suspensión de hidrocarburo inerte un compuesto de $Mg(OR_1)(OR_2)$, donde R_1 y R_2 son iguales o diferentes y son cada uno un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, con un compuesto de metal de transición tetravalente, que tiene al menos un enlace Metal-halógeno, utilizado en cantidades tales que la relación molar metal/Mg es de 0,1 a 1, obteniéndose así un producto de reacción sólido disperso en una suspensión de hidrocarburos;

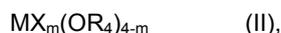
(b) lavar el producto de reacción sólido disperso en una suspensión de hidrocarburo con un hidrocarburo líquido;

(c) poner en contacto el producto de reacción sólido lavado obtenido en (b) con un compuesto de titanio tetravalente en una relación molar de Ti/Mg de 0,01 a 0,1; y

(d) poner en contacto el producto obtenido en (c) con un compuesto de organoaluminio en una relación molar de 0,1 a 2 con respecto al alcóxido de magnesio.

En la etapa (a) de la preparación del componente catalizador, R_1 y R_2 son preferiblemente grupos alquilo, que tienen de 2 a 10 átomos de carbono o un radical $-(CH_2)_nOR_3$, donde R_3 es un radical alquilo C_1-C_4 y n es un número entero de 2 a 6. Preferiblemente, R_1 y R_2 son radical alquilo C_1-C_2 . Los ejemplos de dichos alcóxidos de magnesio incluyen dimetóxido de magnesio, dietóxido de magnesio, di-*i*-propóxido de magnesio, di-*n*-propóxido de magnesio, di-*n*-butóxido de magnesio, etóxido de metóxido de magnesio, etóxido de magnesio *n*-propóxido, di(2-metil-1-pentóxido) de magnesio, di(2-metil-1-heptóxido) de magnesio, di(2-etil-1-pentóxido) de magnesio, di(2-etil-1-hexóxido) de magnesio, di(2-etil-1-heptóxido) de magnesio, di(2-propil-1-heptóxido) de magnesio, di(2-metoxi-1-etóxido) de magnesio, di(3-metoxi-1-propóxido) de magnesio, di(4-metoxi-1-butóxido de potasio) de magnesio, di(6-metoxi-1-hexóxido) de magnesio, di(2-etoxi-1-etóxido) de magnesio, di(3-etoxi-1-propóxido) de magnesio, di(4-etoxi-1-butóxido de potasio) de magnesio, di(6-etoxi-1-hexóxido) de magnesio, dipentóxido de magnesio, dihexaóxido de magnesio. Se da preferencia a la utilización de los alcóxidos de magnesio simples, como dietóxido de magnesio, di-*n*-propóxido de magnesio y di-*i*-butóxido de magnesio. El preferido es el dicloruro de magnesio. Se puede utilizar como una suspensión o como una dispersión gelatinosa. La suspensión o el gel se pueden preparar a partir de $Mg(OC_2H_5)_2$ comercialmente disponible, que tiene normalmente un diámetro de partícula promedio que varía de 200 a 1200 μm , preferentemente de 500 a 800 μm . Preferiblemente, antes de la reacción con el haluro de metal de transición el alcoholato de magnesio se suspende en un hidrocarburo saturado inerte. Con la finalidad de reducir el tamaño de partículas del alcoholato de magnesio, la suspensión puede someterse a condiciones de tensión de corte elevada por medio de un dispersor de alta velocidad (por ejemplo, Ultra-Turrax o Dispax, IKA-Maschinenbau Janke y Kunkel GmbH), que trabaja en una atmósfera inerte (Ar o N_2). Preferiblemente, la tensión de corte se aplica hasta que se obtiene una dispersión tipo gel. Esta dispersión difiere de una suspensión estándar en que es sustancialmente más viscosa que la suspensión y se asemeja a un gel. En comparación con el alcoholato de magnesio en suspensión, el alcoholato de magnesio dispersado se sedimenta mucho más lentamente y en un grado mucho menor.

El alcóxido de magnesio se hace reaccionar en primer lugar con el compuesto de metal de transición tetravalente de fórmula (II)



donde M es titanio, zirconio o hafnio, preferiblemente titanio o zirconio, más preferiblemente titanio, R_4 es un radical alquilo, que tiene de 1 a 9, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono y X es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, y m es de 1 a 4, preferiblemente de 2 a 4.

Entre los ejemplos, se puede mencionar: $TiCl_4$, $TiCl_3(OC_2H_5)$, $TiCl_2(OC_2H_5)_2$, $TiCl(OC_2H_5)_3$, $TiCl_3(OC_3H_7)$, $TiCl_2(OC_3H_7)_2$, $TiCl(OC_3H_7)_3$, $TiCl_3OC_4H_9$, $TiCl_2(OC_4H_9)_2$, $TiCl(OC_4H_9)_3$, $TiCl_3(OC_6H_{13})$, $TiCl_2(OC_6H_{13})_2$, $TiCl(OC_6H_{13})_3$, $ZrCl_4$, se otorga preferencia al uso de $TiCl_4$ o $ZrCl_4$. Se otorga particular preferencia a $TiCl_4$.

La reacción del alcóxido de magnesio con los compuestos de metales de transición tetravalentes se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 140°C, preferiblemente de 60 a 120°C, más preferiblemente de 70 a 90°C durante un período de 0,1 a 20 horas, preferiblemente de 1 a 10 horas, más preferiblemente, de 1 a 7 horas. Los medios de suspensión de hidrocarburos inertes adecuados para las reacciones mencionadas anteriormente incluyen hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, como butano, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, isooctano y también hidrocarburos aromáticos, como benceno y xileno. También se puede usar éter de petróleo y las fracciones de gasóleo hidrogenado, que se han tratado cuidadosamente para eliminar el oxígeno, los compuestos de azufre y la humedad.

El alcóxido de magnesio y el compuesto de metal de transición tetravalente se hacen reaccionar en una relación molar de Metal/Mg de entre 0,1 y 1. Al final de la reacción, se obtiene un producto sólido al remover la fase líquida.

- En la etapa (b), se llevan a cabo uno o más etapas de lavado con hidrocarburo inerte hasta que el líquido madre sobrenadante tenga concentraciones de Cl y Ti inferiores a 10mmol/dm^3 . La etapa de lavado puede llevarse a cabo con el mismo medio de hidrocarburo usado en la etapa (a), a una temperatura de entre 10°C y el punto de ebullición del medio utilizado. Preferiblemente, se lleva a cabo en condiciones templadas y más preferiblemente a temperatura ambiente cuando se trabaja a relaciones molares de Ti/Mg en el intervalo de 0,1 a 1. Los lavados a temperatura más alta son adecuados para relaciones molares Ti/Mg mayores.
- Después del lavado, el producto sólido procedente de (b), preferiblemente todavía en forma de suspensión concentrada, se pone en contacto en la etapa (c) con un compuesto de titanio tetravalente de fórmula $\text{TiX}_m(\text{OR}_4)_{4-m}$, donde X y m tienen el mismo significado divulgado anteriormente. Los compuestos de titanio preferidos son TiCl_4 , $\text{TiCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{TiCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{TiCl}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)$, $\text{TiCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$, $\text{TiCl}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{TiCl}_3\text{OC}_4\text{H}_9$, $\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, $\text{TiCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{TiCl}_3(\text{OC}_6\text{H}_{13})$, $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2$, $\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3$. El más preferido es TiCl_4 .
- El producto de (b) y el compuesto de metal de transición tetravalente se ponen en contacto en una relación molar de Ti/Mg de entre 0,01 y 0,1. Al final de la reacción, se obtiene un producto sólido al remover total o parcialmente la fase líquida.
- En la siguiente etapa (d), se hace reaccionar un compuesto de organoaluminio con el producto de reacción sólido de la etapa (c). Los compuestos de organoaluminio adecuados son compuestos de organoaluminio que contienen cloro, por ejemplo, monocloruros de dialquilaluminio de fórmula R^3_2AlCl o sesquicloruros de alquilaluminio de fórmula $\text{R}^3_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, donde R^3 es un radical alquilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono. Entre los ejemplos se pueden mencionar $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. También se pueden usar mezclas de estos compuestos.
- El compuesto de organoaluminio se añade en una proporción molar de 0,1 a 2, preferiblemente de 0,3 a 1, con respecto al óxido de magnesio. La reacción se lleva a cabo en suspensión, bajo agitación, a una temperatura que oscila entre 0 y 150°C , preferiblemente entre 60 y 120°C , entre 0,5 y 7 horas, preferiblemente entre 1 y 5 horas.
- Al final del proceso de preparación, el tamaño de partícula del componente catalizador (componente A) varía preferiblemente entre 5 y $30\mu\text{m}$.
- Como ya se ha explicado, el componente catalizador obtenido con este procedimiento está dotado de una actividad tan alta que hace posible incorporar también un donador de electrones para el estrechamiento de la distribución del peso molecular del polímero mientras se mantiene una actividad de interés industrial.
- El donador de electrones se selecciona preferiblemente de compuestos oxigenados que pertenecen a éteres, ésteres, alcoholes, aldehídos, alcoxisilanos y cetonas.
- Al final del proceso de preparación, el tamaño de partícula del componente catalizador (componente A) varía preferiblemente entre 5 y $30\mu\text{m}$.
- Como ya se ha explicado, el componente catalizador obtenido con este procedimiento está dotado de una actividad tan alta que hace posible incorporar también un donador de electrones para el estrechamiento de la distribución del peso molecular del polímero mientras se mantiene una actividad de interés industrial.
- El donador de electrones se selecciona preferiblemente de compuestos oxigenados que pertenecen a éteres, ésteres, alcoholes, aldehídos, alcoxisilanos y cetonas.
- Particularmente, se prefieren los compuestos de silicio de fórmula $\text{R}^I_a\text{R}^{II}_b\text{Si}(\text{OR}^{III})_{4-(a+b)}$, donde R^I - R^{III} son grupos hidrocarbonados C_1 - C_{20} lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, a y b son números enteros de 0 a 2 con la condición que $(a+b)$ varía entre 1 y 3.
- Preferiblemente R^{III} es un alquilo C_1 - C_5 lineal, preferiblemente metilo o etilo. A este respecto, cuando b es 0, R^I es preferiblemente un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico o un radical arilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y a es 1. En esta realización, R^I se selecciona preferiblemente entre propilo, isopropilo, isobutilo, ciclopentilo y fenilo.
- De conformidad con otra realización, a y b son 1, R^I se selecciona entre grupos cicloalquilo C_3 - C_{10} o arilo, R^{II} se selecciona entre grupos alquilo lineales C_1 - C_5 , preferiblemente metilo o etilo.
- Los compuestos de silicio ejemplares no limitantes incluyen dietildimetoxisilano, dipropildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, dibutildimetoxisilano, diisobutildimetoxisilano, isobutilmetildimetoxisilano, isopropilisobutildimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, butiltrimetoxisilano, ciclopentiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, dietildietoxisilano, dipropildietoxisilano, diisopropildietoxisilano, dibutildietoxisilano, diisobutildietoxisilano, isobutilmetildietoxisilano, isopropilisobutildietoxisilano, dicitopentildietoxisilano, ciclohexilmetildietoxisilano, difenildietoxisilano, propiltrietoxisilano, isopropiltrietoxisilano, butiltrietoxisilano, isobutiltrietoxisilano, ciclopentiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano. Se prefiere el grupo de los dietoxisilanos. Más preferiblemente, se usan compuestos seleccionados del grupo de trietoxisilanos.
- El donador de electrones se puede usar en cualquiera de las etapas (a), (b), (c) o (d). Preferiblemente, se utiliza después de completar la etapa (d), al combinar el componente de catalizador sólido con el compuesto de silicio de fórmula $\text{R}^I_a\text{R}^{II}_b\text{Si}(\text{OR}^{III})_{4-(a+b)}$ descrito anteriormente. El compuesto de organoaluminio mencionado anteriormente se puede añadir en una proporción molar de 0,1 a 3, preferiblemente de 0,3 a 1, con respecto al metal de transición

fijado en el componente sólido luego de la reacción con alcóxido de magnesio. La reacción se lleva a cabo en suspensión, bajo agitación, a una temperatura que oscila entre 0 y 150°C, preferiblemente entre 60 y 120°C, entre 0,5 y 5 horas, preferiblemente entre 1 y 2 horas.

5 El componente catalizador de la invención se puede convertir en un sistema catalizador activo, mediante su reacción con un trialuminio alquilo (componente B), que tiene de 1 a 6 átomos de carbono en el radical alquilo, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, triisohexilaluminio. Se otorga preferencia al trietilaluminio y al triisobutilaluminio.

La mezcla del componente (A) y el componente (B) se puede llevar a cabo en un recipiente agitado a una temperatura de -30°C a 150°C antes de la polimerización. También es posible combinar los dos componentes directamente en el recipiente de polimerización a una temperatura de polimerización de 20°C a 200°C.

10 También es posible prepolimerizar en primer lugar el sistema catalizador preactivado con alfa-olefinas, preferiblemente alquenos lineales C2-C10-1 y, en particular, etileno o propileno, y luego utilizar el sólido catalizador prepolimerizado resultante en la polimerización real. La proporción en masa del sólido catalizador utilizado en la prepolimerización con el monómero polimerizado sobre él usualmente se encuentra en el intervalo de 1: 0,1 a 1: 2.

15 También es posible aislar el catalizador en la forma no prepolimerizada o en la forma prepolimerizada y almacenarlo como un sólido y volver a suspenderlo en un uso posterior.

20 Los sistemas catalizadores son particularmente adecuados para el proceso de polimerización en fase líquida. De hecho, el reducido tamaño promedio de partícula del componente (A), menor que 30 µm, preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 µm, es particularmente adecuado para la polimerización en suspensión en un medio inerte, que puede llevarse a cabo a través en un reactor de tanque agitado o en reactores de bucle. En una realización preferida, el proceso de polimerización se lleva a cabo en dos o más reactores de bucle en cascada o reactores de tanque agitado, que producen polímeros con diferente peso molecular y/o diferente composición en cada reactor. Además de los homo y copolímeros de etileno mencionados anteriormente, los catalizadores de la presente invención también son adecuados para la preparación de polietilenos de muy baja densidad y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad inferior a 0,920g/cm³, hasta 0,880 g/cm³), que consisten en copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, que contienen de 3 a 12 átomos de carbono y presentan un contenido molar de unidades derivadas de etileno mayor que el 80%; copolímeros elastoméricos de etileno y propileno y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno con proporciones menores de un dieno, que tienen un contenido en peso de unidades derivadas de etileno de entre aproximadamente el 30 y el 70%.

30 Los siguientes ejemplos no limitantes se incluyen con la finalidad de proporcionar una mayor descripción de la presente invención.

Ejemplos

Los resultados para la composición elemental de los catalizadores descritos en los ejemplos se obtuvieron a partir de los siguientes métodos analíticos:

Ti: fotométricamente a través del complejo de peróxido

35 Mg, Cl: por titulación mediante métodos usuales

MFR_{5/190}: caudal másico (índice de fusión) según ISO1133, carga nominal = 5 kg y temperatura de ensayo = 190°C

FRR_{21,6/5}: Relación de caudal másico de conformidad con EN ISO1133:

$$FRR_{21,6/5} = MFR_{21,6/190} / MFR_{5/190}$$

FRR_{21,612/16}: Relación de caudal másico de conformidad con EN ISO1133:

40
$$FRR_{21,6/2,16} = MFR_{21,6/190} / MFR_{2,16/190}$$

Densidad aparente: según DIN EN ISO 60

d₅₀ (diámetro medio de partícula): según DIN 53477 y DIN66144

Ejemplo 1

a) Preparación del componente catalizador A:

45 Se suspendieron 114 g (1 mol) de Mg(OC₂H₅)₂ comercial en diesel (fracción de petróleo hidrogenado con un intervalo de ebullición de 140-170°C) (volumen total: 1,0 dm³). La suspensión se convirtió en una dispersión en un recipiente de vidrio cilíndrico bajo gas inerte (Ar) para excluir la humedad y el aire (O₂) mediante un agitador de alta velocidad (@Ultra-Turrax) con enfriamiento externo por medio de un baño de hielo (tiempo: aproximadamente 8 horas). La dispersión tenía una consistencia tipo gel. Se transfirió un volumen de 0,25 dm³ (que contenía 0,25 moles de Mg (OC₂H₅)₂) de la dispersión en forma de gel a un matraz de vidrio de 1 dm³ provisto de un condensador de reflujo, agitador de cuchillas de 2 hojas y revestimiento de gas inerte (Ar) y se agregaron 0,25 dm³ de diesel, que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C (fracción de petróleo hidrogenado) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos a una velocidad del agitador de 100 rpm.

Esta dispersión en forma de gel se llevó a 85°C mientras se agitaba a una velocidad del agitador de 250 rpm y posteriormente se midieron 0,075 moles de $TiCl_4$ en 25 cm³ de diesel (fracción de petróleo hidrogenado que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C) durante un período de 4 horas. Después de un tiempo posterior a la reacción de 0,5 horas, la suspensión se enfría a temperatura ambiente y el agitador se desconecta. Una vez que el sólido se había asentado, se retiró la fase líquida sobrenadante (licor madre).

El sólido se volvió a suspender posteriormente en combustible diésel fresco (fracción de petróleo hidrogenado que tenía un intervalo de ebullición de 140°C a 170°C) y después de un tiempo de agitación de 15 minutos y posterior sedimentación completa del sólido, se retiró de nuevo la fase líquida sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió varias veces hasta que la concentración de titanio del líquido sobrenadante fue menor que 10mmol/dm³. Después se calentó la mezcla a 85°C. Posteriormente se dosificaron 0,0125 moles de 2-etilhexilóxido de titanio (IV) en 25 cm³ de combustible diésel (fracción de petróleo hidrogenado que tenía un intervalo de ebullición de 140-170°C) durante un periodo de 1 hora mientras se agitaba a una velocidad de 250 rpm. Transcurrida una hora del tiempo de post-reacción, la suspensión se calentó a 110°C. Posteriormente se dosificaron 0,175 moles de $Al_2(CC_2H_5)_3Cl_3$ en 250 cm³ de combustible diésel (fracción de petróleo hidrogenado que tenía un intervalo de ebullición 140-170°C) durante un período de 2 horas mientras se agitaba a una velocidad de 250 rpm. La temperatura se mantuvo posteriormente a 110°C durante otras 2 horas. Luego se enfrió la suspensión a temperatura ambiente y el agitador se apagó. Una vez asentado el sólido, se retiró la fase líquida sobrenadante (licor madre). El sólido se volvió a suspender posteriormente en combustible diésel fresco (fracción de petróleo hidrogenado que tenía un intervalo de ebullición de 140°C a 170°C) y después de un tiempo de agitación de 15 minutos y posterior sedimentación completa del sólido, se retiró de nuevo la fase líquida sobrenadante. Este procedimiento de lavado se repitió varias veces hasta que la concentración de cloro y titanio del líquido sobrenadante fue menor que 10mmol/dm³.

La relación molar del sólido (=componente catalizador A) fue: Mg:Ti:Cl \approx 1:0.27:2.43. El contenido de titanio del componente catalizador sólido fue de 7,5 porcentaje en peso (=0,64 kg catalizador por moles de titanio).

b) Polimerización de etileno en suspensión

Los experimentos de polimerización se llevaron a cabo de manera discontinua en un reactor de 200 dm³. Este reactor se equipó con un agitador impulsor y deflectores. Se midió la temperatura en el reactor y se mantuvo constante automáticamente. La temperatura de polimerización fue de 85°C.

La reacción de polimerización se llevó a cabo en la siguiente forma:

Se colocaron 100 dm³ de combustible diésel (fracción de petróleo hidrogenado que tenía un intervalo de ebullición de 140 a 170°C) en el reactor recubierto con N_2 y se calentaron a 85°C. Bajo una capa de gas inerte (N_2), se añadieron 50 mmoles de trietilaluminio diluido a 200 cm³ con combustible diésel como cocatalizador (= componente catalítico B) y el componente catalítico A preparado como se describe en a) se introdujo subsiguientemente en el reactor en una cantidad correspondiente a 2,0 mmoles de titanio como suspensión diluida con combustible diésel.

El reactor se presurizó una cantidad de veces con H_2 (hidrógeno) a 8 bar y se despresurizó nuevamente para eliminar el nitrógeno completamente del reactor (el procedimiento se monitoreó mediante la medición de la concentración de H_2 en el espacio de gas del reactor, que finalmente indicó un 95% en volumen). La polimerización se inició mediante la apertura de la entrada de etileno. Se introdujo etileno en una cantidad de 8,0 kg/h durante todo el tiempo de polimerización, con un aumento gradual de la presión en el reactor. La concentración de hidrógeno en el espacio de gas del reactor se midió continuamente y la proporción en volumen se mantuvo constante mediante la introducción de cantidades apropiadas de hidrógeno (% en volumen de H_2 40).

La polimerización se detuvo después de 225 minutos (total de 30 kg de gas de etileno alimentados). Para la cuantificación de la productividad del catalizador se determina el kilometraje específico, como se indica a continuación: $\text{Kilometraje específico} = \text{kg de polietileno} / (\text{catalizador g} * \text{bar}_{\text{etileno}} * \text{tiempo de polimerización en horas})$. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

45 Ejemplo 2

El Ejemplo 2 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 1), con la excepción de que se usó clorotrisopropoxititanio (IV) en lugar de 2-etilhexilóxido de titanio (IV). La relación molar del sólido (=componente catalizador A) fue: Mg:Ti:Cl \approx 1:0.28:2.41. El contenido de titanio del componente catalizador sólido fue de 7,6 porcentaje en peso (=0,63 kg catalizador por moles de titanio).

50 La polimerización se realizó como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 1), con la excepción de que se usó propóxido de titanio (IV) en lugar de 2-etilhexilóxido de titanio (IV).

55 La relación molar del sólido (componente catalizador A) fue: Mg:Ti:Cl \approx 1:0.29:2.49. El contenido de titanio del componente catalizador sólido fue de 7,2 porcentaje en peso (=0,67 kg catalizador por moles de titanio).

La polimerización se realizó como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

5 El Ejemplo 4 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 1), con la excepción de que se usó tetracloruro de titanio (IV) en lugar de 2-etilhexilóxido de titanio (IV).

La relación molar del sólido (=componente catalizador A) fue: Mg:Ti:Cl \approx 1:0.30:2.57. El contenido de titanio del componente catalizador sólido fue de 8,6 porcentaje en peso (=0,56 kg catalizador por moles de titanio). La polimerización se realizó como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

10 Ejemplo 5

El Ejemplo 5 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 1) con la excepción de que se usó 2-etil-1,3-hexanodiolato de titanio (IV) en lugar de 2-etilhexilóxido de titanio (IV).

15 La relación molar del sólido (=componente catalizador A) fue: Mg:Ti:Cl \approx 1:0.29:2.45. El contenido de titanio del componente catalizador sólido fue de 8,1 porcentaje en peso (=0,59 kg catalizador por moles de titanio). La polimerización se realizó como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

20 El ejemplo comparativo 1 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 1), con la excepción de que no se llevó a cabo ningún procedimiento de lavado después de la dosificación de tetracloruro de titanio y que no se realizó ninguna adición posterior de un compuesto de titanio. La relación molar del sólido (componente catalizador A) fue: Mg:Ti:Cl \approx 1:0.30:2.34. El contenido de titanio del componente catalizador sólido fue de 7,6 porcentaje en peso (=0,63 kg catalizador por moles de titanio). La polimerización se realizó como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

25 a) Preparación del componente catalizador A:

Se trató una suspensión de 4,0kg (= 35mol) de Mg (OC₂H₅)₂ comercialmente disponible en 25 dm³ de combustible diésel, con un intervalo de ebullición 140-170°C (fracción de petróleo hidrogenado), en un dispersor de alta velocidad (Krupp Supraton™ tipo S200) a 60°C durante un período de 16 horas, lo que dio lugar a la formación de una dispersión de tipo gel. Esta dispersión de Mg (OC₂H₅)₂ se transfirió a un reactor de 130 dm³, equipado con un agitador impulsor y deflectores, que ya contenía 19 dm³ de combustible diésel. Después de enjuagar con 5 dm³ de combustible diésel, 1,15 dm³ (= 10,5 moles) de TiCl₄ diluidos en 4 dm³ con combustible diésel, se añadieron luego a 30 70°C durante un periodo de 4 horas a una velocidad de agitación de 100 rpm. Después de un tiempo de post-reacción de 0,5 horas, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente y el agitador se apagó. Una vez asentado el sólido, se decantó la fase líquida sobrenadante (licor madre) hasta un volumen residual de 50 dm³. Luego se introdujeron 70 35 dm³ de combustible diésel fresco (fracción de petróleo hidrogenado, que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos y un período de sedimentación de ca. 90 minutos, el líquido sobrenadante se decantó de nuevo a un volumen residual de 50 dm³. Este procedimiento de lavado se repitió hasta que la concentración de titanio del líquido madre fue menor que 10 mmol/dm³. Después la mezcla se calentó a 70°C. Posteriormente se dosificaron 0,185 dm³ (1,7 mol) de TiCl₄, diluidos en 2 dm³ con combustible diésel, durante un periodo de 2 horas mientras se agitaba a una velocidad de 100 rpm. Transcurrida media hora del tiempo de post-reacción, la suspensión se calentó a 110°C y 49 dm³ de una solución de 15 % en peso de Al₂(C₂H₅)₃Cl₃ en combustible diésel (fracción de petróleo hidrogenado que tenía un intervalo de ebullición de 100-120°C) se midió durante un período de 2 horas mientras se agitaba a una velocidad de 140 rpm. La temperatura se mantuvo posteriormente a 110°C durante otras 2 horas. Luego se enfrió la suspensión a temperatura ambiente y el agitador se 45 apagó. Una vez asentado el sólido, se decantó la fase líquida sobrenadante (licor madre) hasta un volumen residual de 50 dm³. Luego se introdujeron 70 dm³ de combustible diésel fresco (fracción de petróleo hidrogenado, que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos y un período de sedimentación de aproximadamente 90 minutos, el líquido sobrenadante se decantó de nuevo a un volumen residual de 50 dm³. Este procedimiento de lavado se repitió hasta que la concentración de titanio y cloro del líquido madre fue 50 menor que 10 mmol/dm³. La relación molar del sólido (componente catalizador A) fue: Mg:Ti:Cl \approx 1:0.33:2.60. El contenido de titanio del componente catalizador sólido fue de 9,0 porcentaje en peso (=0,53 kg catalizador por moles de titanio). La polimerización se realizó como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

55 a) Preparación del componente catalizador A:

Se trató una suspensión de 4,0kg (= 35mol) de Mg (OC₂H₅)₂ comercialmente disponible en 25 dm³ de combustible diésel, con un intervalo de ebullición 140-170°C (fracción de petróleo hidrogenado), en un dispersor de alta velocidad

(Krupp Suprator™ tipo S200) a 60°C durante un período de 16 horas, lo que dio lugar a la formación de una dispersión de tipo gel. Esta dispersión de Mg (OC₂H₅)₂ se transfirió a un reactor de 130 dm³, equipado con un agitador impulsor y deflectores, que ya contenía 19 dm³ de combustible diésel. Después de enjuagar con 5 dm³ de combustible diésel, 1,15 dm³ (= 10,5 moles) de TiCl₄ diluidos en 4 dm³ con combustible diésel, se añadieron luego a 85°C durante un periodo de 4 horas a una velocidad de agitación de 80 rpm. Después de un tiempo de post-reacción de 0,5 horas, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente y el agitador se apagó. Una vez asentado el sólido, se decantó la fase líquida sobrenadante (licor madre) hasta un volumen residual de 50 dm³. Luego se introdujeron 70 dm³ de combustible diésel fresco (fracción de petróleo hidrogenado, que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos y un período de sedimentación de ca. 90 minutos, el líquido sobrenadante se decantó de nuevo a un volumen residual de 50 dm³. Este procedimiento de lavado se repitió hasta que la concentración de titanio del líquido madre fue menor que 10 mmol/dm³. Después la mezcla se calentó a 85°C. Posteriormente se dosificaron 0,185 dm³ (1,7 mol) de TiCl₄, diluidos en 2 dm³ con combustible diésel, durante un periodo de 2 horas mientras se agitaba a una velocidad de 80 rpm. Transcurrida media hora del tiempo de post-reacción, la suspensión se calentó a 110°C y 49 dm³ de una solución de 15 % en peso de Al₂(C₂H₅)₃Cl₃ en combustible diésel (fracción de petróleo hidrogenado que tenía un intervalo de ebullición de 100-120°C) se midió durante un período de 2 horas mientras se agitaba a una velocidad de 80 rpm. La temperatura se mantuvo posteriormente a 110°C durante otras 2 horas. Luego se enfrió la suspensión a temperatura ambiente y el agitador se apagó. Una vez asentado el sólido, se decantó la fase líquida sobrenadante (licor madre) hasta un volumen residual de 50 dm³. Luego se introdujeron 70 dm³ de combustible diésel fresco (fracción de petróleo hidrogenado, que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos y un período de sedimentación de ca. 90 minutos, el líquido sobrenadante se decantó de nuevo a un volumen residual de 50 dm³. Este procedimiento de lavado se repitió hasta que la concentración de titanio y cloro del líquido madre fue menor que 10 mmol/dm³. La relación molar del sólido (componente catalizador A) fue: Mg:Ti:Cl ≈ 1:0.36:2.61. El contenido de titanio del componente catalizador sólido fue de 9,6 porcentaje en peso (=0,50 kg catalizador por moles de titanio). La polimerización se realizó como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Preparación del componente catalizador A

Se trató una suspensión de 4,0kg (= 35mol) de Mg (OC₂H₅)₂ comercialmente disponible en 25 dm³ de combustible diésel, con un intervalo de ebullición 140-170°C (fracción de petróleo hidrogenado), en un dispersor de alta velocidad (Krupp Suprator™ tipo S200) a 60°C durante un período de 16 horas, lo que dio lugar a la formación de una dispersión de tipo gel. Esta dispersión de Mg (OC₂H₅)₂ se transfirió a un reactor de 130 dm³, equipado con un agitador impulsor y deflectores, que ya contenía 19 dm³ de combustible diésel. Después de enjuagar con 5 dm³ de combustible diésel, 1,15 dm³ (= 10,5 moles) de TiCl₄ diluidos en 4 dm³ con combustible diésel, se añadieron luego a 70°C durante un periodo de 4 horas a una velocidad de agitación de 100 rpm. Transcurrida media hora del tiempo de post-reacción, la suspensión se calentó a 110°C y 49 dm³ de una solución de 15 % en peso de Al₂(C₂H₅)₃Cl₃ en combustible diésel (fracción de petróleo hidrogenado que tenía un intervalo de ebullición de 100-120°C) se midió durante un período de 2 horas mientras se agitaba a una velocidad de 140 rpm. La temperatura se mantuvo posteriormente a 110°C durante otras 2 horas. Luego se enfrió la suspensión a temperatura ambiente y el agitador se apagó. Una vez asentado el sólido, se decantó la fase líquida sobrenadante (licor madre) hasta un volumen residual de 50 dm³. Luego se introdujeron 70 dm³ de combustible diésel fresco (fracción de petróleo hidrogenado, que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos y un período de sedimentación de ca. 90 minutos, el líquido sobrenadante se decantó de nuevo a un volumen residual de 50 dm³. Este procedimiento de lavado se repitió hasta que la concentración de titanio y cloro del líquido madre fue menor que 10 mmol/dm³. La relación molar del sólido (componente catalizador A) fue: Mg:Ti:Cl ≈ 1:0.30:2.30. El contenido de titanio del componente catalizador sólido fue de 8,1 porcentaje en peso (=0,59 kg catalizador por moles de titanio). La polimerización se realizó como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8

La suspensión de catalizador lavada del ejemplo 6 se calentó de nuevo a una agitación a 100 rpm a una temperatura de 85°C. Después se dosificó ciclohexilmetildimetoximetilsilano en una cantidad correspondiente a una relación molar de 0,5: 1 con respecto al titanio durante un periodo de 1 hora. Después de un tiempo de post-reacción de media hora, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente y el agitador se apagó. Una vez asentado el sólido, se decantó la fase líquida sobrenadante (licor madre) hasta un volumen residual de 50 dm³. Luego se introdujeron 70 dm³ de combustible diésel fresco (fracción de petróleo hidrogenado, que tiene un intervalo de ebullición de 140-170°C). Después de un tiempo de agitación de 20 minutos y un período de sedimentación de ca. 90 minutos, el líquido sobrenadante se decantó de nuevo a un volumen residual de 50 dm³. El procedimiento de lavado se repitió cuatro veces. La relación molar del sólido (=componente catalizador A) fue: Mg:Ti:Cl ≈ 1:0.31:2.50. El contenido de titanio del componente catalizador sólido fue de 9,0 porcentaje en peso (=0,53 kg catalizador por moles de titanio). La polimerización se realizó como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

El Ejemplo 9 se realizó de la misma manera que se describe en el ejemplo 8, con la excepción de que se usó isobutiltrietoxisilano en lugar de ciclohexilmetildimetoximetilsilano.

5 La relación molar del sólido (componente catalizador A) fue: Mg:Ti:Cl \approx 1:0.32:2.57. El contenido de titanio del componente catalizador sólido fue de 9,0 porcentaje en peso (\approx 0,53 kg catalizador por moles de titanio). La polimerización se realizó como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados de las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1. Tabla 1:

Ejemplo	Kilometraje específico	MFR _{5/190}	FRR _{21,6/5}	FRR _{21,6/2,16}	Densidad aparente	d ₅₀
	kgPE/ (gcatalizador*P _{C2} *h)	g/10min			g/dm ³	μm
1	3,73	5,1	10,1	32,8	375	238
2	3,85	5,2	10,8	31,5	364	240
3	3,21	5,4	10,4	29,4	360	309
4	4,00	5,1	10,7	31,3	404	210
5	3,23	3,4	10,8	35,3	331	308
6	4,26	4,8	10,2	29,7	346	166
7	4,28	6,8	10,6	32,5	379	227
8	2,61	2,2	9,3	25,6	314	160
9	2,52	2,3	9,1	26,7	290	181
C1	2,41	3,1	11,6	34,8	368	238
C2	1,85	1,6	10,3	29,5	310	191

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un componente catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende:
- 5 (a) hacer reaccionar en un medio de suspensión de hidrocarburo inerte un compuesto de Mg (OR₁) (OR₂), donde R₁ y R₂ son iguales o diferentes y cada uno es un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, con un compuesto de metal de transición tetravalente que tiene al menos un enlace metal-halógeno, utilizado en cantidades tales que la relación molar metal/Mg es de 0,1 a 1, y se obtiene así un producto de reacción sólido disperso en una suspensión de hidrocarburos,
- (b) lavar el producto de reacción sólido disperso en una suspensión de hidrocarburo con un hidrocarburo líquido;
- 10 (c) poner en contacto el producto de reacción sólido lavado obtenido en (b) con un compuesto de titanio tetravalente en una relación molar de Ti/Mg de 0,01 a 0,1; y
- (d) poner en contacto el producto obtenido en (c) con un compuesto organometálico de un metal del grupo 1, 2 o 13 de la Tabla Periódica en relación molar de 0,1 a 2 con respecto al alcóxido de magnesio donde dicho compuesto organometálico se elige entre los compuestos organoaluminio.
- 15 2. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, donde el compuesto Mg (OR₁) (OR₂) es etilato de magnesio.
3. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, donde el compuesto de metal de transición de la etapa (a) es
- 20
$$MX_m(OR_4)_{4-m} \quad (II),$$
- donde M es titanio, R₄ es un radical alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono y X es un átomo de halógeno y m es de 1 a 4.
- 25 4. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 3, donde la reacción del alcóxido de magnesio con los compuestos de metal de transición tetravalente se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 140°C.
5. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, donde el compuesto de titanio tetravalente usado en la etapa (c) tiene la fórmula TiX_m(OR₄)_{4-m} donde X y m tienen el mismo significado que en la reivindicación 3.
6. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, donde el compuesto de metal de transición tetravalente usado en la etapa (a) y (c) es TiCl₄.
- 30 7. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, donde los compuestos de organoaluminio son compuestos de organoaluminio que contienen cloro.
8. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en el que, después de completarse la etapa (d), el componente catalizador sólido se pone en contacto con un compuesto de silicio de fórmula R^I_aR^{II}_bSi(OR^{III})_{4-(a+b)} donde R^I-R^{III} son grupos de hidrocarburos C₁-C₂₀ lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, a y b son números enteros de 0 a 2 con la condición de que (a + b) oscile entre 1 y 3.
- 35 9. Procedimiento para la preparación de un sistema catalizador para la polimerización de olefinas, que comprende:
- i) preparar un componente catalizador sólido de conformidad con el procedimiento de las reivindicaciones 1 - 8;
- ii) hacer reaccionar el componente catalizador sólido preparado en i) con un trialquilaluminio (componente B).
10. Procedimiento para la polimerización de olefinas que comprende:
- 40 i) preparar un sistema catalizador de conformidad con el procedimiento de la reivindicación 9 y
- ii) polimerizar olefinas en presencia de dicho sistema catalizador.