

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 244**

51 Int. Cl.:

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2007 PCT/EP2007/063707**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2008 WO08077770**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2007 E 07857394 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2121773**

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

30 Prioridad:

22.12.2006 EP 06127075

22.12.2006 US 876737 P

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

30.05.2017

73 Titular/es:

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

Via Soperga 14/A

20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

MORINI, GIAMPIERO;

DALL'OCCO, TIZIANO;

LIGUORI, DARIO;

PATER, JOACHIM T. M. y

VITALE, GIANNI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 614 244 T3

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

DESCRIPCIÓN

Componentes catalizadores para la polimerización de olefinas y catalizadores obtenidos de ellos

La presente invención se relaciona con componentes catalizadores para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, donde R es un radical hidrógeno o hidrocarburo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono. En particular, la invención se relaciona con componentes catalizadores adecuados para la preparación de homopolímeros y copolímeros de etileno y catalizadores obtenidos de ellos. Además, la invención se relaciona también con homo o copolímeros de etileno que tienen una alta fluidez en estado fundido y buenas propiedades morfológicas y con polímeros de etileno de alto peso molecular con forma esférica y buena morfología.

En particular la presente invención se relaciona con un componente catalizador sólido, el cual comprende titanio y magnesio y halógeno, que tienen una combinación específica de características químicas y físicas.

Además, la presente invención se relaciona con un proceso para preparar homopolímeros y copolímeros de etileno caracterizados por un alto valor de relación de flujo de fusión (F/P), el cual es la relación entre el índice de fusión medido con una carga de 21,6 kg (índice de fusión F) y el índice de fusión medido con una carga de 5kg (índice de fusión P), determinado a 190°C de conformidad con ASTM D-1238. Dicha relación F/P se considera generalmente como una indicación de la amplitud de la distribución del peso molecular (MWD).

La MWD es una característica particularmente importante para los (co) polímeros de etileno, en que afecta la conducta reológica y por ende la procesabilidad de la fusión, y las propiedades mecánicas finales. Las poliolefinas que tienen MWD amplia, particularmente acoplada con pesos moleculares promedio relativamente altos, se prefieren en moldeo por soplado y procesamiento de extrusión a alta velocidad, por ejemplo, para la producción de tubos. De hecho, los productos caracterizados por una MWD amplia tienen propiedades mecánicas superiores que permiten su uso en aplicaciones en que se requiere una alta resistencia a la tensión. Las condiciones de procesamiento para estos polímeros son peculiares y de hecho, en dichas condiciones, un producto de MWD reducida podría no procesarse porque presentaría fallas debido a la fractura de fusión.

Como es difícil tener catalizadores disponibles que ofrecen el patrón correcto de distribución del peso molecular y peso molecular promedio, uno de los métodos más comunes para preparar polímeros con MWD alta es el proceso de etapas múltiples sobre la base de la producción de fracciones de polímero de peso molecular diferente en cada etapa, formando consecutivamente macromoléculas de diferente longitud.

El control del peso molecular obtenido en cada etapa se puede realizar de conformidad con diferentes métodos, por ejemplo, variando las condiciones de polimerización o el sistema catalizador en cada etapa, o utilizando un regulador del peso molecular. La regulación con hidrógeno es el método preferido trabajando en suspensión o en fase gaseosa. Este último es un tipo de proceso que se prefiere actualmente debido a las altas calidades de los productos obtenidos y a los bajos costos operativos involucrados.

Para que funcione un catalizador en dicho proceso, una etapa crítica es aquella en la que se prepara una fracción de bajo peso molecular. De hecho, una de las características importantes que debería poseer el catalizador es la llamada "respuesta de hidrógeno", que es la capacidad de reducir el peso molecular del polímero producido respecto de mayores concentraciones de hidrógeno. Una mayor respuesta de hidrógeno significa que se requiere una menor cantidad de hidrógeno para producir un polímero con cierto peso molecular. A su vez, esto involucraría normalmente una actividad de polimerización más alta dado que la cantidad de hidrógeno, la cual puede tener un efecto depresivo en la actividad del catalizador, puede ser relativamente inferior.

Además, debido a las condiciones de polimerización y las características del polímero producido en esta etapa (una fragilidad intrínsecamente mayor), el sistema de catalizador/polímero suele fragmentarse en partículas muy pequeñas que disminuyen la densidad a granel del polímero y crean una alta cantidad de partículas que dificultan el funcionamiento de la planta, particularmente en la polimerización en fase gaseosa. Una de las formas de evitar este problema sería realizar la etapa de preparación de la fracción de peso molecular bajo después de una primera etapa en la que se prepara la fracción de peso molecular alto. Aunque esta opción podría ayudar en facilitar el funcionamiento de la planta, seguramente ocasiona un empeoramiento de la propiedad final del producto que resulta ser menos homogéneo. Por lo tanto, sería una característica importante del catalizador que tenga una resistencia morfológica adecuada en condiciones de polimerización en fase gaseosa de bajo peso molecular.

En EPA-A-601525 se divulgan catalizadores que en algunos casos pueden producir polímeros de etileno con MWD amplia (se informan relaciones de F/E de 120, donde F/E significa la relación entre el índice de fusión medido con una carga de 21,6 kg (índice de fusión F) y el índice de fusión medido con una carga de 2,16 kg (índice de fusión E), determinado a 190°C de conformidad con ASTM D-1238). Dichos catalizadores se obtienen mediante una reacción entre un compuesto Ti y un aducto $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EtOH}$ que ha sido sometido en primer lugar a una desalcoholización física y posteriormente a una desalcoholización química llevada a cabo con un compuesto de alquil aluminio. Como resultado, salvo que se lleve a cabo un tratamiento de desactivación preventiva de residuos Al-alquilo, una cantidad sustancial del compuesto de Ti fijo en el componente catalizador final tiene un estado de oxidación menor a 4. Cuando se lleva a cabo un tratamiento de desactivación preventiva, el Ti fijo en el catalizador es mucho menor con una consecuencia de que dicho catalizador tiene una relación molar Cl/Ti alta y más Al que residuo de titanio. La solicitud de patente

informó buenos rendimientos en términos de resistencia morfológica (expresada por la densidad a granel) en condiciones de polimerización convencional de la suspensión que, sin embargo, no son predictivas de la conducta en condiciones de polimerización de peso molecular bajo cuando se utiliza una alta cantidad de regulador de peso molecular (hidrógeno). El solicitante ha llevado a cabo pruebas de polimerización en aquellas condiciones demandantes y ha comprobado que se separó una cantidad sustancial de catalizador en las etapas tempranas de polimerización dando lugar a partículas de polímero y/o con morfología irregular alcanzando una densidad a granel final muy baja.

En WO00/78820 se divulgan catalizadores capaces de producir polímeros de etileno con MWD amplia caracterizados por una porosidad total (método de mercurio) preferentemente en el intervalo 0,38-0,9 cm³/g, y un área de superficie (método BET) preferentemente en el intervalo 30-70 m²/g. La distribución poral también es específica; en particular en todos los catalizadores descritos en los ejemplos, al menos un 45% de la porosidad se debe a poros con radios de hasta 0,1µm. Los componentes catalizadores se obtienen mediante (a) una primera reacción entre un compuesto de Ti y un aducto MgCl₂·EtOH que ha sido sujeto a desalcoholización física, (b) un tratamiento intermedio con un compuesto de alquil aluminio y (c) mediante una segunda reacción con compuesto de titanio. Además, en este caso, los catalizadores contienen una cantidad sustancial de titanio, el cual tiene un estado de oxidación reducido y además, muestran una cantidad baja de Al residual en el catalizador final. Sin perjuicio de los buenos rendimientos en condiciones de polimerización convencionales, muestra una conducta no satisfactoria en condiciones de prueba de demanda utilizadas por el solicitante. Esto también se confirma en dicho documento por el hecho que cuando el polietileno con MWD amplia se prepara con dos etapas de polimerización consecutivas, la fracción de peso molecular bajo siempre se prepara en la segunda etapa de polimerización.

Por lo tanto, aún se necesita un catalizador que tenga una estabilidad morfológica alta en condiciones de polimerización de etileno de peso molecular bajo a la vez que mantenga características de alta actividad.

El solicitante ha descubierto sorprendentemente que los catalizadores que presentan la siguiente combinación de características son capaces de satisfacer las necesidades. Por lo tanto, es un objeto de la presente invención un componente catalizador que comprende Ti, Mg, Al, Cl y opcionalmente grupos OR¹ en donde R¹ es un grupo hidrocarburo C1-C20, que contiene opcionalmente heteroátomos, hasta una cantidad tal para producir una relación molar OR¹/Ti menor a 0,5, caracterizados por el hecho que sustancialmente todos los átomos de titanio están en un estado de valencia de 4, que la porosidad (P_F), medida por el método mercurio y por los poros con un radio igual o menor a 1µm, es de al menos 0,30 cm³/g, y por el hecho que la relación molar Cl/Ti molar es menor a 29.

Preferentemente, en el catalizador de la presente invención, la relación molar Cl/Ti es menor a 28, más preferentemente menor a 25 y más preferentemente entre 12 y 23. La relación molar Mg/Al puede oscilar entre 1 y 35, preferentemente entre 3 y 30, más preferentemente entre 4 y 20 y más preferentemente entre 4 y 16. En la presente solicitud la frase "sustancialmente todos los átomos de titanio están en un estado de valencia de 4" significa que al menos un 95% de los átomos de Ti tienen un estado de valencia de 4. Preferentemente, el contenido de átomos de Ti con un estado de valencia menor a 4 es menor a un 0,1% y más preferentemente están ausentes (no detectables con el método aplicado descrito en la sección de caracterización). La cantidad de Ti es típicamente mayor a un 1,5%, preferentemente mayor a un 3% y más preferentemente igual a, o mayor a un 3,2% en peso. Más preferentemente oscila entre un 3,5% y un 8% en peso. La cantidad de Al es típicamente mayor a un 0,5% en peso, preferentemente mayor a un 1% y más preferentemente en un intervalo de entre 1,2 y un 3,5%. Preferentemente, la cantidad de Al es menor a la de Ti. El catalizador de la presente invención muestra otra característica peculiar. La cantidad de aniones totales que se detecta, de conformidad con los métodos descritos en la sección de caracterización, en el componente catalizador sólido, no suelen ser suficientes para satisfacer el total de valencias positivas que derivan de los cationes que incluyen, a modo no taxativo, Mg, Ti y Al aun teniendo en cuenta la posible presencia de grupos OR. En otras palabras, se ha notado que en el catalizador de la invención, suele haber ausencia de una cantidad de aniones para cumplir con todas las valencias de cationes. De conformidad con la presente invención, esta cantidad faltante se define como "factor LA" donde el "factor LA" es el equivalente molar de especies aniónicas faltantes para satisfacer todos los equivalentes molares de los cationes presentes en el componente catalizador sólido que no han sido satisfechos por el equivalente molar total de aniones presentes en el componente catalizador sólido, todos los equivalentes molares de aniones y cationes se denominan cantidad molar de Ti.

El "factor LA" se determina calculando, en primer lugar, los contenidos molares de los aniones y cationes detectados por el análisis. El contenido molar en relación con todos los aniones (incluso por ejemplo, Cl⁻ y OR⁻) y cationes (incluso, por ejemplo, Mg, Ti y Al) se refiere a Ti dividiéndolo por la cantidad molar de Ti que se considera como la unidad molar. Posteriormente, el número total de equivalentes molares de cationes que se debe satisfacer se calcula por ejemplo multiplicando la cantidad molar de Mg⁺⁺ (denominado Ti) por dos, la cantidad molar de Ti⁺⁴ (unidad molar) por cuatro, y la cantidad molar de Al⁺³ por tres, respectivamente. El valor total obtenido se compara posteriormente con la suma de los equivalentes molares que derivan de aniones, por ejemplo, los grupos Cl y OR, siempre denominados titanio. LA diferente que resulta de la comparación y en particular el balance negativo obtenido en términos de equivalentes molares de aniones, indica el "factor LA".

El "factor LA" suele ser mayor a 0,5, preferentemente mayor a 1 y más preferentemente en un intervalo de entre 1,5 y un 6. Aunque los ejemplos que surgen de esta tendencia son posibles, se ha observado que en general cuanto mayor es el contenido molar de Al, mayor es el "factor LA". Se ha descubierto también que la relación "LA/Al+Ti", donde Al

es la cantidad molar de Al denominado Ti y Ti es la unidad molar, es mayor a 0,5, preferentemente mayor a 0,7 y más preferentemente mayor a 0,9 a 2. Sin ser interpretado como una interpretación limitada de la invención es posible que el factor LA se relacione con la formación de compuestos en donde dos o más átomos metálicos se acoplan mediante [-O-].

5 Además de las características anteriores, los catalizadores de la invención muestran preferentemente una porosidad P_F determinada por el método mercurio mayor a $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$ y más preferentemente mayor a $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ generalmente en el intervalo $0,50\text{-}0,80 \text{ cm}^3/\text{g}$. La porosidad total P_T puede estar en el intervalo de $0,50\text{-}1,50 \text{ cm}^3/\text{g}$, particularmente en el intervalo entre $0,60$ y $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$, y la diferencia ($P_T\text{-}P_F$) puede ser mayor a $0,10$ preferentemente en el intervalo entre $0,15$ y $0,50$.

10 El área de superficie medida por el método BET es preferentemente menor que 80 y en particular comprendida entre 10 y $70 \text{ m}^2/\text{g}$. La porosidad medida por el método BET está comprendida generalmente entre $0,10$ y $0,50$, preferentemente entre $0,10$ y $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En un aspecto preferido, el componente catalizador de la invención comprende un compuesto de Ti que tiene al menos un enlace Ti-halógeno, un cloruro de magnesio y un cloruro de aluminio o más generalmente, un haluro de aluminio. Como se mencionó anteriormente, el componente catalizador también puede contener grupos diferentes de halógeno, en cualquier caso en cantidades menores a $0,5$ moles para cada mol de titanio y preferentemente menores a $0,3$. En la presente solicitud, el término cloruro de magnesio significa un compuesto de magnesio que tiene al menos un enlace Mg-Cl, el término cloruro de aluminio significa un compuesto de aluminio que contiene al menos un enlace Al-Cl y el término haluro de aluminio significa un compuesto de aluminio que contiene al menos un enlace Al-X, donde X es Cl, Br o I.

En el componente catalizador de la invención, el valor del radio poral promedio, para porosidad debido a poros hasta $1\mu\text{m}$, está en el intervalo entre 65 y 120 nm (650 y 1200 \AA).

Las partículas del componente sólido tienen una morfología sustancialmente esférica y un diámetro promedio comprendido entre 5 y $150 \mu\text{m}$, preferentemente entre 20 y $100 \mu\text{m}$ y más preferentemente entre 30 y $90 \mu\text{m}$. Como partículas que tienen morfología sustancialmente esférica, estas están donde el intervalo entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor a $1,5$ y preferentemente menor a $1,3$.

El cloruro de magnesio es preferentemente dicloruro de magnesio y más preferentemente en la forma activa lo que significa que se caracteriza por un espectro de rayos X en el que la mayor línea de difracción intensa que aparece en el espectro del cloruro no activo (distancia de celosía de $0,256 \text{ nm}$ ($2,56 \text{ \AA}$)) disminuye en intensidad y se amplía al punto tal que se fusiona total o parcialmente con la línea de reflexión que cae en la distancia de celosía (d) de $0,295 \text{ nm}$ ($2,95\text{\AA}$). Cuando se completa la fusión, el único pico generado tiene la máxima intensidad, la cual cambia hacia ángulos inferiores a aquellos de la línea más intensa.

Los componentes de la invención también pueden comprender un compuesto donador de electrones (donador interno), seleccionado por ejemplo entre éteres, ésteres, aminas y cetonas. Dicho compuesto es necesario cuando el componente se utiliza en la (co)polimerización de olefinas como propileno, 1-buteno, 4-metil-penteno-1. En particular, el compuesto donador de electrones interno se puede seleccionar de alquil, cicloalquil y aril éter y ésteres de ácidos policarboxílicos, como por ejemplo, ésteres de ácido ftálico y maleico, en particular, n-butilftalato, diisobutilftalato, di-n-octilftalato.

Otros compuestos donadores de electrones ventajosamente utilizados son 1,3-diéteres divulgados particularmente en EP 361494, EP361493, y EP728769.

Si está presente, el compuesto donador de electrones se encuentra en una relación molar respecto del magnesio comprendida entre $1:4$ y $1:20$.

Los compuestos de titanio preferidos tienen la fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^1)_n\text{X}_{y-n}$, donde n es un número comprendido entre 0 y $0,5$ inclusive, y es la valencia de titanio, R^1 tiene el significado asignado anteriormente y es, preferentemente, radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono y X es halógeno. En particular R^1 puede ser metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, n-octilo y fenilo: X es preferentemente cloro.

El haluro de aluminio se puede elegir entre aquellos de fórmula AlXL_2 donde X es halógeno como se definió anteriormente y L puede ser, independientemente, grupos OR^1 como se definió anteriormente o halógeno.

Preferentemente, el haluro de aluminio es cloruro de aluminio de fórmula AlClL_2 donde L puede ser, independientemente, grupos OR^1 como se definió anteriormente o cloro. Preferentemente, L es cloro. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, también es posible la presencia de especies cíclicas que contienen la unidad de repetición de fórmula $[\text{ML}_{v-2}\text{O}]_p$ en la que M es independientemente Al o Ti, v es la valencia de M, p es al menos 2 y L tiene el significado asignado anteriormente y preferentemente cloro y la presencia de especies lineales de fórmula $\text{ML}_{v-1}\text{-O-}[\text{ML}_{v-2}\text{O}]_n\text{-ML}_{v-1}$ en donde M, L y v tienen el significado asignado anteriormente y n oscila entre 0 y 10 . Preferentemente, en la última fórmula M es Al y L es Cl. También se prefieren las especies de fórmula $\text{ROAlCl-}[\text{AlClO-}]_n\text{AlCl}_2$.

El catalizador de la invención se puede preparar de conformidad con varios métodos. Uno de los métodos preferidos comprende una etapa (a) en la que un compuesto $MgCl_2 \cdot mR^{II}OH \cdot tH_2O$, donde $0,3 \leq m \leq 1,7$, t oscila entre 0,01 y 0,6, y R^{II} es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, reacciona con un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR^I)_n X_{y-n}$, en la que n oscila entre 0 y 0,5, y es la valencia de titanio, X es halógeno y R^I tiene el significado asignado anteriormente y preferentemente es un radical alquilo que tiene entre 1 y 8 átomos de carbono, en presencia de un compuesto de aluminio de fórmula AlL_3 donde L puede ser, independientemente, grupos OR^I como se definió anteriormente o halógeno. Preferentemente, al menos un L es cloro, más preferentemente dos L son cloro y más preferentemente todos los L son cloro.

En este caso $MgCl_2 \cdot mR^{II}OH \cdot tH_2O$ representa un precursor de dihaluro de Mg. Estos tipos de compuestos se pueden obtener, generalmente, mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto, que funciona en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). La emulsión se calienta rápidamente, haciendo que el aducto se solidifique en la forma de partículas esféricas. Los métodos representativos para la presentación de estos aductos esféricos se informan, por ejemplo, en USP 4,469,648, USP 4,399,054 y WO98/44009. Otro ejemplo utilizable para la ferulización es el enfriamiento por pulverización descrito, por ejemplo, en USP 5,100,849 y 4,829,034. Los aductos que tienen el contenido de alcohol final deseado se puede obtener utilizando directamente la cantidad seleccionada de alcohol directamente durante la preparación del aducto. Sin embargo, si se han de obtener aductos con mayor porosidad, es conveniente preparar, en primer lugar, aductos con más de 1,7 moles de alcohol por mol de $MgCl_2$ y someterlos a un proceso de desalcoholización térmica y/o química. El proceso de desalcoholización térmica se realiza en flujo de nitrógeno a temperaturas entre 50 y 150°C hasta que el contenido de alcohol se reduce al valor que oscila entre 0,3 y 1,7. Un proceso de este tipo se describe en EP 395083.

Generalmente, estos aductos desalcoholizados se caracterizan también por una porosidad (medida por el método mercurio) debido a poros con radios de hasta 0,1 μm que oscilan entre 0,15 y 2,5 cm^3/g preferentemente, entre 0,25 y 1,5 cm^3/g .

En la reacción de la etapa (a), la relación molar Ti/Mg es estequiométrica o mayor, preferentemente esta relación es mayor a 3. Aún más preferentemente, se utiliza un exceso mayor de compuesto de titanio. Los compuestos de titanio preferidos son tetrahaluos de titanio, en particular $TiCl_4$. La reacción con el compuesto de Ti se puede producir suspendiendo el aducto en $TiCl_4$ frío (generalmente 0°C); la mezcla se calienta a 80-140°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-5 horas. Preferentemente, los tiempos de reacción en el extremo mayor del intervalo son adecuados en correspondencia de la temperatura de reacción en el extremo inferior del intervalo. El exceso de compuesto de titanio se puede separar a temperaturas altas mediante filtración o sedimentación y desviación. Como se mencionó anteriormente, la reacción se produce en presencia del compuesto de aluminio mencionado anteriormente, preferentemente $AlCl_3$, que se utiliza en cantidades como para tener una relación molar Mg/Al que puede oscilar entre 1 y 35, preferentemente entre 3 y 30, más preferentemente 4 y 20 y más preferentemente en el intervalo de 4 a 16. El componente catalizador recuperado y lavado de conformidad con técnicas convencionales ya está disponible para mostrar los buenos rendimientos anteriormente divulgados. Sin embargo, se ha descubierto que se pueden obtener rendimientos mejorados cuando en una segunda etapa (b) del método, el producto sólido que proviene de la etapa (a) está sujeto a un tratamiento térmico producido a temperaturas mayores a 50°C, preferentemente mayores a 70°C, más preferentemente mayores a 100°C, especialmente mayores a 120°C y más preferentemente mayores a 130°C. Las temperaturas en el extremo inferior del intervalo se prefieren particularmente cuando los compuestos $AlCl_2OR$ se utilizan en los que R es un grupo alquilo ramificado.

El tratamiento térmico se realiza de diferentes formas. De conformidad con uno de ellos, el sólido producido de la etapa (a) se suspende en un diluyente inerte como un hidrocarburo y se somete posteriormente a calentamiento a la vez que se mantiene el sistema en agitación.

De conformidad con una técnica alternativa, el sólido se puede calentar en un estado seco insertándolo en un dispositivo que tiene paredes calentadas revestidas. Aunque la agitación se puede producir con agitadores mecánicos colocados en dicho dispositivo, se prefiere que la agitación se produzca utilizando dispositivos de rotación.

De conformidad con una realización diferente, el sólido proveniente de (a) se puede calentar sometiéndolo a un flujo de gas inerte caliente como nitrógeno, preferentemente manteniendo el sólido en condiciones de fluidización.

De conformidad con una realización adicional, el calentamiento se produce mediante otra reacción con un compuesto de titanio en exceso llevada a cabo a temperaturas altas mencionadas.

El tiempo de calentamiento no es fijo pero puede variar dependiendo de otras condiciones como la temperatura máxima alcanzada. Oscila generalmente entre 0,1 y 10 horas, más específicamente entre 0,5 y 6 horas. En general, las temperaturas más altas permiten acortar el tiempo de calentamiento a la vez que, en el lado opuesto, las temperaturas inferiores pueden exigir tiempos de reacción más largos.

De conformidad con otra realización el catalizador de la invención se puede preparar mediante un proceso que comprende una etapa (a) en la que un compuesto $MgCl_2 \cdot mR^{II}OH \cdot tH_2O$, donde $0,3 \leq m \leq 1,7$, t oscila entre 0,01 y 0,6, y R^{II} es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, reacciona con un compuesto

de titanio de fórmula $Ti(OR^I)_nX_{y-n}$, en la que n oscila entre 0 y 0,5, y es la valencia de titanio, X es halógeno y R^I tiene el significado asignado anteriormente y una segunda etapa (b), en donde el producto sólido que proviene de (a) reacciona nuevamente con el compuesto de titanio en presencia de un compuesto de aluminio de fórmula AlL_3 donde L puede ser, independientemente, grupos OR^I como se definió anteriormente o halógeno o cloro, preferentemente $AlCl_2$.

Si se desea después de esta etapa (b), el producto sólido se puede someter a un tratamiento de calor de conformidad con uno de los procesos y condiciones descritos anteriormente.

Finalmente, de conformidad con un método diferente, los componentes catalizadores se obtienen mediante un método que comprende una etapa (a) en la que un compuesto $MgCl_2 \cdot mR^{II}OH \cdot tH_2O$, donde $0,3 \leq m \leq 1,7$, t oscila entre 0,01 y 0,6, y R^{II} es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, reacciona con un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR^I)_nX_{y-n}$, en la que n oscila entre 0 y 0,5, y es la valencia de titanio, X es halógeno y R^I tiene el significado asignado anteriormente y una segunda etapa (b), en donde el producto sólido que proviene de (a) se somete a un tratamiento de calor en presencia de un compuesto de aluminio de fórmula AlL_3 donde L puede ser, independientemente, grupos OR^I como se definió anteriormente o halógeno. Preferentemente, al menos un L es cloro de conformidad con la fórmula preferentemente $AlCl_2$. Dicho tratamiento de calor se realiza de conformidad con cualquiera de los procesos y condiciones descritos anteriormente.

Independientemente del método utilizado para preparar el componente catalizador sólido de la invención, ha resultado ventajoso realizar un tratamiento final del catalizador que comprende poner en contacto dicho componente catalizador sólido con un compuesto donador de electrones preferentemente elegido entre compuestos de éteres, cetonas, ésteres y de silicio. Preferentemente, dicho compuesto donador de electrones se elige entre diéteres y dicetonas, y más preferentemente, entre 1,3 diéteres.

Los diéteres preferidos son 9,9 dimetoxi fluoreno y los 1,3-diéteres mencionados en EP 728769 entre los cuales se prefiere 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. Entre las dicetonas, se prefieren dicetonas alifáticas y entre ellas la acetilacetona es la más preferida. El contacto se produce preferentemente en un hidrocarburo inerte como diluyente a una temperatura que oscila entre temperatura ambiente y la temperatura de ebullición del donador, generalmente entre 40 y 150°C y preferentemente entre 50°C y 140°C. El compuesto donador de electrones se puede utilizar en la relación molar con el compuesto de Ti en el componente catalizador sólido que proviene de la etapa (b) y oscila entre 5 y 0,01, preferentemente entre 1 y 0,1 y más preferentemente entre 0,8 y 0,1. El donador se vuelve fijo en el componente catalizador en varias cantidades que no parecen correlacionarse con el efecto en la estabilidad morfológica, es decir, con la capacidad del catalizador de producir polímeros de densidad a granel alta aún en condiciones de prueba demandantes utilizadas por el solicitante. De hecho, el efecto positivo en la estabilidad morfológica siempre está presente aun cuando la cantidad del donador fijo es muy baja o posiblemente, esté ausente. En particular, el tratamiento con el donador permite que el catalizador tenga una estabilidad morfológica aún mayor evidenciada por el hecho que el polímero con densidad a granel alta se obtiene también mediante la polimerización del etileno en presencia de una cantidad alta de hidrógeno y mediante la utilización de trietilaluminio como cocatalizador, las cuales son conocidas como condiciones extremadamente exigentes.

Los componentes catalizadores de la invención, independientemente del método de preparación, forman catalizadores para la polimerización de alfa-olefinas $CH_2=CHR^{III}$ donde R^{III} es hidrógeno o un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono por reacción con compuestos Al-alquilo. En particular, los compuestos Al-trialquilos, por ejemplo, se prefieren Al-trimetilo, Al-trietilo, Al-tri-n-butilo, Al-triisobutilo. La relación Al/Ti es mayor a 1 y oscila generalmente entre 5 y 800.

En caso de la polimerización estereoregular de α -olefinas como por ejemplo, propileno y 1-buteno, un compuesto donador de electrones (donador externo) que puede ser igual o diferente del compuesto utilizado como donador interno también se utiliza generalmente en la preparación del catalizador. Cuando el donador interno es un éster de ácido policarboxílico, en particular, un ftalato, el donador externo se selecciona preferentemente de compuestos de silano que contienen al menos un enlace Si-OR, que tiene la fórmula $R^{IX}Si(OR^X)_n$, donde R^{IX} es un radical alquilo, cicloalquilo, arilo que tiene entre 1 y 18 átomos de carbono, R^X es un radical alquilo que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono y n es un número comprendido entre 1 y 3. Los ejemplos de estos silanos son metil-ciclohexil-dimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butil-dimetoxisilano, dicitopentildimetoxisilano.

Es posible utilizar ventajosamente 1,3-diéteres que tienen la fórmula anteriormente descrita. En el caso en que el donador interno sea uno de estos diéteres, el uso de un donador externo se puede evitar, dado que la estereoespecificidad del catalizador ya es suficientemente alta.

Los componentes esféricos de la invención y los catalizadores obtenidos de ellos encuentran aplicaciones en procesos para la preparación de varios tipos de polímeros de olefina.

Como se mencionó anteriormente, el catalizador de la invención tiene una estabilidad morfológica particularmente alta en una concentración alta de hidrógeno para la preparación de un (co)polímero de etileno de bajo peso molecular. Por lo tanto, se utilizan particularmente en procesos en cascada, o polimerización secuencial, para la preparación de polímeros de etileno de amplio peso molecular en suspensión y en fase gaseosa. En general, el catalizador se puede

utilizar para preparar: polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad mayor a $0,940 \text{ g/cm}^3$), que comprenden homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen entre 3 y 12 átomos de carbono; polietilenos de densidad baja lineal (LLPDE, que tienen una densidad menor a $0,940 \text{ g/cm}^3$) y una densidad muy baja y una densidad ultra baja (VLDPE y ULDPE, que tienen una densidad menor a $0,920 \text{ g/cm}^3$, a $0,880 \text{ g/cm}^3$) que consisten de copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen entre 3 y 12 átomos de carbono, que tienen un contenido mol de unidades derivado de etileno mayor a un 80%; copolímeros elastoméricos de etileno y propileno y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno con proporciones más chicas de un dieno que tienen un contenido en peso de unidades derivado de etileno comprendido entre aproximadamente un 30 y un 70%, polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas que tienen un contenido de unidades derivado de propileno mayor a un 85% en peso; polímeros de propileno resistentes al choque obtenidos mediante polimerización consecutiva de propileno y mezclas de propileno con etileno, que contienen hasta un 30% en peso de etileno; copolímeros de propileno y 1-buteno que tienen un número de unidades derivado de 1-buteno comprendido ente un 10% y un 40% en peso.

Sin embargo, como se indicó anteriormente, son particularmente adecuados para la preparación de polímeros con MWD amplia y en particular homopolímeros de etileno con MWD amplia y copolímeros que contienen hasta un 20% en mol de α -olefinas más altas como propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno.

Una ventaja adicional del catalizador descrito en la presente solicitud es que se puede utilizar como tal en el proceso de polimerización mediante su introducción directamente en el reactor sin necesidad de pre-polimerizarlo. Esto permite que la planificación del montaje de la planta y el proceso de preparación del catalizador sean más simples.

El proceso de polimerización principal en presencia de catalizadores obtenidos de los componentes catalizadores de la invención se puede llevar a cabo de conformidad con las técnicas conocidas en fase líquida o gaseosa utilizando por ejemplo la técnica conocida de lecho fluidizado o en condiciones en las cuales el polímero se agita mecánicamente. Sin embargo, el proceso preferido se produce en el reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa. Cualquiera sea el proceso, el catalizador descrito anteriormente, en virtud de la buena estabilidad de sus partículas morfológicas, puede soportar las temperaturas de polimerización mayores a las estándar, las cuales son superiores a 80°C y en particular están en el intervalo de $85^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$. Como las temperaturas de polimerización más altas permiten obtener de manera simultánea rendimientos más altos y una remoción más eficiente del calor debido a la mayor diferencia entre la temperatura de polimerización y el fluido de refrigeración, resulta que con el catalizador de la invención, la productividad de la planta de polimerización se ve ampliamente mejorada.

Los ejemplos de procesos de fase gaseosa donde es posible utilizar los componente esféricos de la invención se describen en WO92/21706, USP 5,733,987 y WO93/03078. En los procesos, se incluyen una etapa de contacto previo de los componentes catalizadores, una etapa de pre-polimerización y una etapa de polimerización de fase gaseosa en uno o más reactores en una serie de lecho fluidizado o agitado mecánicamente aún si, como se mencionó anteriormente, no se requieren obligatoriamente con el catalizador de la invención.

Por lo tanto, en caso que la polimerización tenga lugar en fase gaseosa, el proceso de la invención se lleva a cabo, preferiblemente, de conformidad con las siguientes etapas:

(a) poner en contacto componentes catalizadores en ausencia de una olefina polimerizable u opcionalmente en presencia de dicha olefina en cantidades no mayores a 20 g por gramo de componente sólido (A);

(b) polimerización en fase gaseosa de etileno o mezclas de este con α -olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es un radical hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitado mecánicamente utilizando el sistema catalizador de (a).

Como se mencionó anteriormente, para ampliar la MWD del producto, el proceso de la invención se puede llevar a cabo en dos o más reactores que funcionan bajo diferentes condiciones y opcionalmente mediante reciclaje, al menos parcialmente, del polímero que se forma en el segundo reactor del primer reactor. En general, los dos o más reactores funcionan con diferentes concentraciones de regulador de peso molecular o a diferentes temperaturas de polimerización o ambas. Preferentemente, la polimerización se produce en dos o más etapas que funcionan con diferentes concentraciones del regulador de peso molecular.

Como se explicó anteriormente, una de las características más interesantes de los catalizadores anteriormente descritos es la capacidad de producir polímeros de etileno con bajo peso molecular, expresado por el valor "E" del índice de fusión alto y buenas propiedades morfológicas expresadas por valores altos de densidad a granel. En particular, dichos polímeros de etileno tienen un índice de fusión E mayor a 50 y densidades a granel mayores a 0,35. Se prefieren particularmente aquellos que tienen un MI "E" mayor a 70 y una densidad a granel mayor a 0,37 y se prefieren aún más aquellos con MI "E" en el intervalo de 80-400 y una densidad a granel entre 0,4 y 0,6. Cuando se producen estos tipos de polímeros en la etapa de polimerización de bajo peso molecular de un proceso de etapas múltiples, permiten la obtención de polímeros de etileno que tienen la misma MWD amplia generalmente expresada por una relación de flujo de fusión (F/P) mayor a 20, preferentemente mayor a 25, y más preferentemente mayor a 35, la cual es la relación entre el índice de fusión medido con una carga de 21,6 kg (índice de fusión F), y el índice de fusión medido con una carga de 5 kg (índice de fusión P), determinada a 190°C de conformidad con ASTM D-1238,

una densidad a granel mayor a 0,44, preferentemente mayor a 0,46 y una homogeneidad preferentemente buena expresada por un número de geles (determinados por el método descrito a continuación) los cuales tienen un diámetro de más de 0,2 mm de menos de 70 y preferentemente de menos de 60. Además, las películas preferentemente no contienen geles con un diámetro mayor a 0,5 mm. Una vez utilizados en la producción de películas o tubos, los polímeros mostraron una muy buena procesabilidad a la vez que los artículos extruidos mostraron un número muy bajo de geles. El polímero se obtiene en forma de partículas esféricas lo que significa que la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor a 1,5 y preferentemente menor a 1,3.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para describir la presente invención.

Las propiedades se determinan de conformidad con los siguientes métodos:

10 Porosidad y área de superficie con nitrógeno: se determinan de conformidad con el método B.E.T. (aparato utilizado por SORPTOMATIC 1900 de Carlo Erba).

Porosidad y área de superficie con mercurio:

La medición se realiza utilizando una serie "Porosimeter 2000" de Carlo Erba.

15 La porosidad se determina por absorción de mercurio bajo presión. Para esta determinación se utiliza un dilatómetro calibrado (diámetro 3 mm) CD₃ (Carlo Erba) conectado a un depósito de mercurio y a una bomba al vacío ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar). Una cantidad ponderada de muestra se coloca en el dilatómetro. El aparato se coloca posteriormente al vacío (<0.1 mm Hg) y se mantiene en estas condiciones durante 20 minutos. El dilatómetro se conecta posteriormente al depósito de mercurio y el mercurio fluye en él hasta que alcanza el nivel marcado en el dilatómetro a una altura de 10 cm. La válvula que conecta el dilatómetro a la bomba al vacío se cierra y posteriormente la presión de mercurio aumenta gradualmente con nitrógeno hasta 140 kg/cm². Bajo el efecto de la presión, el mercurio ingresa en los poros y el nivel baja de conformidad con la porosidad del material.

20 La porosidad (cm³/g), total y aquella generada por los poros hasta 1µm, la curva de distribución poral y el tamaño de poro promedio se calculan directamente a partir de la curva de distribución poral integral que es la función de la reducción de volumen del mercurio y los valores de presión aplicados (todos estos datos se proporcionan y elaboran con el porosímetro, el cual está equipado con un programa MILESTONE 200/2.04" de C. Erba.

Índice de flujo MIE: Condición E ASTM D-1238

Índice de flujo MIF: Condición F ASTM D-1238

Índice de flujo MIP: Condición P ASTM D 1238

Densidad a granel: DIN-53194

30 Determinación de Ti ^(rojo)

35 Se disuelven 0,5 g de la muestra en forma de polvo en 100 ml de 2,7M de HCl en presencia de CO₂ sólido. La solución obtenida se somete posteriormente a una titulación volumétrica con una solución de FeNH₄(SO₄)₂·12H₂O 0,1N, en presencia de CO₂ sólido, utilizando como indicador del punto de equivalencia NH₄SCN (25% de solución de agua). Los cálculos estequiométricos basados en el volumen del agente de titulación consumido dan la cantidad en peso de Ti³⁺ en la muestra.

Determinación de Mg, Ti ^(tot) y Al: se ha realizado mediante una espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP) en un espectrómetro "I.C.P SPECTROMETER ARL Accuris".

40 La muestra se preparó ponderando de manera analítica, en un crisol de platino "fluyente", 0,1±03 g de catalizador y 3 gr de mezcla de metaborato de litio/tetraborato 1/1. El crisol se colocó en una llama Bunsen débil para la etapa de quemado y posteriormente después de la adición de algunas gotas de solución KI se insertó en un aparato especial "Claisse Fluxy" para el quemado completo. El residuo se recolectó con un 5% v/v de solución de HNO₃ y se analizó mediante ICP en la siguiente longitud de onda: Magnesio, 279,08 nm ;Titanio, 368,52 nm;Aluminio, 394,40 nm.

Determinación de Cl: se realizó mediante titulación potenciométrica.

Determinación de grupos OR: mediante análisis de cromatografía de gas.

45 Determinación del número de gel: Se agregan 45Kg de polímero con Irgafox 168 (0,15% en peso), ZnO (0,15% en peso), estearato de zinc (0,05 % en peso), PPA-VITOW Z100 (0,03 % en peso) y se granulan con un extrusor de doble husillo WP (Werner & Pfliderer) ZSK 40 más bomba de engranaje más un granulador de agua, manteniendo la temperatura a 230°C en todas las secciones a una producción de 38 Kg/h. El producto se extruye posteriormente en una película por soplado utilizando un extrusor a base de ranuras Dolci KRC 40, con un perfil de temperatura de barril de 220-225-225-220 °C y 230-230°C en zonas muertas. La producción es de 28kg/h a 50 rpm. La película se extruye con una relación de soplado (BUR) de 4:1, una longitud de cuello de 7,5:1 a un espesor de 20 micrones. La determinación del número de geles por m² se realiza detectando visualmente el número de geles que tienen el

5 tamaño del eje más largo mayor a 0,2 mm en una pieza de la película extruida (25x7,5 cm de tamaño) que se proyecta mediante un proyector, en un gráfico mural con una escala magnificada. El conteo se realiza sobre 5 piezas diferentes de la misma película y se obtiene un número final mediante la expresión $No=A/S$ donde No es el número de geles por m^2 , A es el número de geles contabilizados en 5 piezas de película y S es la superficie total en m^2 de las 5 piezas de película examinadas.

Polimerización de etileno: procedimiento general A.

10 Se utilizó un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros equipado con un agitador magnético, indicador de temperatura y presión, línea de alimentación para hexano, etileno e hidrógeno, y se purificó fundiendo nitrógeno puro a $70^{\circ}C$ durante 60 minutos. Posteriormente, se introdujo una solución de 1550 cm^3 de hexano que contiene $7,7\text{ cm}^3$ de un 10 % en p/vol. de TiBAL/hexano a una temperatura de $30^{\circ}C$ bajo flujo de nitrógeno. En una botella de vidrio de base redonda de 200 cm^3 se introdujeron de manera sucesiva, 50 cm^3 de hexano anhidro, 1 cm^3 de un 10% en p/vol. de solución de TiBAL/hexano y $0,040\pm 0,070\text{ g}$ de catalizador sólido de la tabla 1. Se mezclaron, se estacionaron durante 10 minutos a temperatura ambiente y se introdujeron bajo flujo de nitrógeno en el reactor. El autoclave se cerró, posteriormente la temperatura se elevó a $85^{\circ}C$, y se agregaron hidrógeno (9 bar a presión parcial) y etileno (3,0 bar bajo presión parcial).

15 En agitación continua, la presión total se mantuvo a $85^{\circ}C$ durante 120 minutos mediante la alimentación con etileno. Finalmente, el reactor se despresurizó y la temperatura cayó a $30^{\circ}C$. El polímero recuperado se secó a $70^{\circ}C$ bajo flujo de nitrógeno y se analizó. Los resultados obtenidos se informaron en la tabla 2.

Procedimiento general de polimerización de etileno (procedimiento B)

20 El procedimiento se llevó a cabo bajo las mismas condiciones divulgadas para el procedimiento (A) con la única diferencia que se utilizó trietilamonio en lugar de triisobutilamonio.

EJEMPLOS

PREPARACIÓN DEL SOPORTE ESFÉRICO (ADUCTO $MgCl_2/EtOH$)

25 Se preparó un aducto de cloruro de magnesio y alcohol siguiendo el método descrito en el ejemplo 2 de USP 4,399,054 pero trabajando a 2000 RPM en lugar de 1000 RPM. El aducto que contiene aproximadamente 3 moles de alcohol y 3,1% en peso de H_2O y tenía un tamaño promedio de aproximadamente $70\text{ }\mu\text{m}$. El aducto se sometió a un tratamiento térmico, en una corriente de nitrógeno, a un intervalo de temperatura de entre 50 y $150^{\circ}C$ hasta que se alcanzó un contenido en peso de un 25% de alcohol.

EJEMPLO 1

30 Preparación del componente sólido

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 450 mL, purgado con nitrógeno, se introdujeron 300 mL de $TiCl_4$ y 1,34 g de $AlCl_3$ anhidro a $25^{\circ}C$ y se enfriaron a $0^{\circ}C$. Posteriormente, a la misma temperatura, se agregaron 20,9 g de un aducto esférico de $MgCl_2/EtOH$ que contiene un 25% en peso de etanol y se prepararon como se describe anteriormente bajo agitación. La temperatura se elevó a $135^{\circ}C$ en 100 minutos y se mantuvo durante 120 minutos. 35 Posteriormente, la temperatura disminuyó a $130^{\circ}C$, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se obtuvo el sobrenadante. El residuo sólido se lavó posteriormente cinco veces con hexano a $60^{\circ}C$, una vez a temperatura ambiente y se secó al vacío a $30^{\circ}C$.

40 En un matraz redondo de cuatro cuellos de 250 cm^3 purgado con nitrógeno, se introdujeron 120 cm^3 de Isopar-L y 12,0 g del componente sólido previamente preparado, a $25^{\circ}C$. Bajo agitación, la temperatura se elevó a $130^{\circ}C$ en 45 minutos y se mantuvo durante 5 horas. Posteriormente, la temperatura disminuyó a $80^{\circ}C$, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se obtuvo el sobrenadante. El sólido se lavó dos veces con 100 cm^3 de cada uno de los hexanos anhidros a $25^{\circ}C$. Finalmente, el sólido se secó al vacío y se analizó. Los resultados se informaron en la tabla 1.

EJEMPLO 2

45 a) En un matraz redondo de cuatro cuellos de 1 L, purgado con nitrógeno, se introdujeron 715 mL de $TiCl_4$ y 6,30 g de $AlCl_3$ anhidro a $25^{\circ}C$ y se enfriaron a $0^{\circ}C$. Posteriormente, a la misma temperatura, se agregaron 56,5 g de un aducto esférico de $MgCl_2/EtOH$ que contiene un 25% en peso de etanol y se prepararon como se describe anteriormente bajo agitación. La temperatura se elevó a $135^{\circ}C$ en 120 minutos y se mantuvo durante 120 minutos. Posteriormente, la temperatura disminuyó a $130^{\circ}C$, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se obtuvo el sobrenadante. El residuo sólido se lavó posteriormente cinco veces con hexano a $60^{\circ}C$, una vez a temperatura ambiente y se secó al vacío a $30^{\circ}C$. 50

b) En un matraz redondo de cuatro cuellos de 300 cm^3 purgado con nitrógeno, se introdujeron 100 cm^3 de heptano anhidro y 10,9 g del componente sólido previamente preparado, a $25^{\circ}C$. Bajo agitación, la temperatura se elevó a $98^{\circ}C$ en 20 minutos y se mantuvo durante 3 horas. Posteriormente, la temperatura disminuyó a $90^{\circ}C$, se interrumpió

la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se obtuvo el sobrenadante. El sólido se lavó una vez con 100 cm³ de hexano anhidro a 25°C. Finalmente, el sólido se secó al vacío y se analizó. Los resultados se informan en la tabla 1.

EJEMPLO 3

- 5 En un matraz redondo de cuatro cuellos de 250 cm³ purgado con nitrógeno, se introdujeron 92 cm³ de heptano anhidro y 9,2 g del componente sólido del Ejemplo 2a), a 25°C. Bajo agitación, la temperatura se elevó a 90°C en 20 minutos y se mantuvo durante 5 horas. Posteriormente, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se obtuvo el sobrenadante. El sólido se lavó una vez con 100 cm³ de cada uno de los hexanos anhidros a 25°C. Finalmente, el sólido se secó al vacío y se analizó. Los resultados se informan en la tabla 1.

10 EJEMPLO 4

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 450 mL, purgado con nitrógeno, se introdujeron 310 mL de TiCl₄ y 2,35 g de AlCl₃ anhidro a 25°C y se enfriaron a 0°C. Posteriormente, a la misma temperatura, se agregaron 21,7 g de un aducto esférico de MgCl₂/EtOH que contiene un 25% en peso de etanol y se prepararon como se describe anteriormente bajo agitación. La temperatura se elevó a 135°C en 100 minutos y se mantuvo durante 120 minutos. 15 Posteriormente, la temperatura disminuyó a 130°C, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se obtuvo el sobrenadante. El residuo sólido se lavó posteriormente cinco veces con hexano a 60°C, una vez a temperatura ambiente y se secó al vacío a 30°C.

- 20 En un matraz redondo de cuatro cuellos de 250 cm³ purgado con nitrógeno, se introdujeron 135 cm³ de Isopar-L y 13,5 g del componente sólido previamente preparado, a 25°C. Bajo agitación, la temperatura se elevó a 170°C en 45 minutos y se mantuvo durante 1 hora. Posteriormente, la temperatura disminuyó a 80°C, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se obtuvo el sobrenadante. El sólido se lavó dos veces con 100 cm³ de cada uno de los hexanos anhidros a 25°C. Finalmente, el sólido se secó al vacío y se analizó. Los resultados se informan en la tabla 1.

EJEMPLO 5

- 25 a) En un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 1,5 L, purgado con nitrógeno, se introdujeron 950 mL de TiCl₄ y 7,07 g de AlCl₃ anhidro a 25°C y se enfriaron a 0°C. Posteriormente, a la misma temperatura, se agregaron 66,8 g de un aducto esférico de MgCl₂/EtOH que contiene un 25% en peso de etanol y se prepararon como se describe anteriormente bajo agitación. La temperatura se elevó a 135°C en 100 minutos y se mantuvo durante 120 minutos. 30 Posteriormente, la temperatura disminuyó a 130°C, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se obtuvo el sobrenadante. El residuo sólido se lavó posteriormente cinco veces con hexano a 60°C, una vez a temperatura ambiente y se secó al vacío a 30°C.

- 35 b) En un matraz redondo de cuatro cuellos de 200 cm² purgado con nitrógeno, se introdujeron 110 cm³ de isopar-L anhidro y 11,1 g del componente sólido previamente preparado en a), a 25°C. Bajo agitación, la temperatura se elevó a 130°C en 30 minutos y se mantuvo durante 5 horas. Posteriormente, la temperatura disminuyó a 80°C, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se obtuvo el sobrenadante. El sólido se lavó tres veces con 100 cm³ de cada uno de los hexanos anhidros a 25°C. Finalmente, el sólido se secó al vacío y se analizó. Los resultados se informan en la tabla 1.

EJEMPLO 6

- 40 a) En un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 1,5 L, purgado con nitrógeno, se introdujo 1 L de TiCl₄ a 25°C y se enfrió a 0°C. Posteriormente, a la misma temperatura, se agregaron 12,5 g de AlCl₃ anhidro y 100 g de un aducto esférico de MgCl₂/EtOH que contiene un 25% en peso de etanol y se prepararon como se describe anteriormente bajo agitación. La temperatura se elevó a 135°C en 120 minutos y se mantuvo durante 120 minutos. Posteriormente, la temperatura disminuyó a 130°C, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 60 minutos y se obtuvo el sobrenadante. El residuo sólido se lavó posteriormente siete veces con hexano a 60°C y se secó al vacío a 30°C. 45

- b) El producto sólido obtenido se introdujo en un matraz redondo de cuatro cuellos de 1000 cm³, purgado con nitrógeno y conectado a un sistema de "rotavapor" mantenido en una atmósfera de nitrógeno. La temperatura del baño de aceite se fijó a 145°C y la velocidad de rotación del rotavapor se fijó a 70 rpm. Posteriormente, manteniendo el matraz en rotación se sumergió en el baño de aceite. En aproximadamente 20 minutos, la temperatura interna se elevó a 140°C y se mantuvo durante 2 horas. Al final, la temperatura disminuyó a 25°C y el sólido se analizó. Los resultados se informaron en la tabla 1. 50

EJEMPLO 7

- 55 En un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 1,5 L, purgado con nitrógeno, se introdujo 1 L de TiCl₄ a 25°C y se enfrió a 0°C. Posteriormente, a la misma temperatura, se agregaron 100 g de un aducto esférico de MgCl₂/EtOH que contiene

un 25% en peso de etanol y se prepararon como se describe anteriormente bajo agitación. La temperatura se elevó a 130°C en 90 minutos y posteriormente disminuyó a 80°C. Con el mantenimiento de la temperatura a 80°C, se agregaron 12,5 g de AlCl₃ anhidro bajo agitación. La temperatura se volvió a elevar a 135°C en 40 minutos y se mantuvo bajo agitación continua durante 5 horas. Posteriormente, la temperatura disminuyó a 90°C, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se obtuvo el sobrenadante. El residuo sólido se lavó posteriormente siete veces con hexano a 60°C y se secó al vacío a 30 °C y se analizó. Los resultados se informaron en la tabla 1.

EJEMPLO 8

En un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 500 cm³, purgado con nitrógeno, se introdujeron 300 cm³ de TiCl₄ a 25°C y se enfriaron a 0°C. A la misma temperatura, se agregaron 2,6 g AlCl₃ anhidro y 20,8 g de un aducto esférico de MgCl₂/EtOH que contiene un 25% en peso de etanol y se prepararon como se describe anteriormente bajo agitación. La temperatura se elevó a 135°C en 110 minutos y se mantuvo bajo agitación continua durante 2 horas. Posteriormente, la temperatura disminuyó a 130°C, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos, se obtuvo el líquido sobrenadante y el residuo sólido se lavó cuatro veces con heptano a 90°C. Al final se introdujeron 200 cm³ de heptano, la temperatura se elevó a 97°C y se mantuvo durante 5 horas bajo agitación continua. Posteriormente, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se retiró el líquido sobrenadante. El residuo sólido se lavó posteriormente cuatro veces con hexano a 60°C y se secó al vacío a 30 °C y se analizó. Los resultados se informan en la tabla 1.

EJEMPLO 9

a) En un matraz de vidrio de cuatro cuellos de 2 L, purgado con nitrógeno, se introdujo 1 L de TiCl₄ a 0°C. Posteriormente, a la misma temperatura, se agregaron 70 g de un aducto esférico de MgCl₂/EtOH que contiene un 25% en peso de etanol y se prepararon como se describe anteriormente bajo agitación. La temperatura se elevó a 140 °C en 2 horas y se mantuvo durante 60 minutos. Posteriormente, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar y se retiró el líquido sobrenadante. El residuo sólido se lavó posteriormente una vez con heptano a 80°C y cinco veces con hexano a 25°C y se secó al vacío a 30 °C.

b) En un matraz redondo de cuatro cuellos de 350 cm³, purgado con nitrógeno, se introdujeron 220 cm³ de TiCl₄ y 2,29 g de AlCl₃ anhidro a 25°C y se enfriaron a 0°C. Posteriormente, a la misma temperatura, se agregaron 21,5 g de componente sólido a) previamente preparado bajo agitación. La temperatura se elevó a 135°C en 45 minutos y se mantuvo durante 5 horas. Posteriormente, la temperatura disminuyó a 80°C, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se retiró el líquido sobrenadante. El sólido se lavó cinco veces con hexano a 60°C y una vez a 25°C. Finalmente, el sólido se secó al vacío y se analizó. Los resultados se informan en la tabla 1.

EJEMPLO 10

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 200 cm³ purgado con nitrógeno, se introdujeron 75 cm³ de isopar-L anhidro, 1,9 g de AlCl₃ anhidro y 15,0 g del componente sólido del Ejemplo 9 a) preparado previamente, a 25°C. Bajo agitación, la temperatura se elevó a 150°C en 30 minutos y se mantuvo durante 1 hora. Posteriormente, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se retiró el líquido sobrenadante. El sólido se lavó con 100 cm³ de heptano a 90°C y tres veces con hexano anhidro a 25°C. Finalmente, el sólido se secó al vacío y se analizó. Los resultados se informan en la tabla 1.

EJEMPLO 11

a) En un reactor de vidrio de cuatro cuellos de 1,5 L, purgado con nitrógeno, se introdujo 1 L de TiCl₄ a 25°C y se enfrió a 0°C. Posteriormente, a la misma temperatura, se agregaron 10,9 g AlCl₃ anhidro y 100 g de un aducto esférico de MgCl₂/EtOH que contiene un 25% en peso de etanol y se prepararon como se describe anteriormente bajo agitación. La temperatura se elevó a 135°C en 120 minutos y se mantuvo durante 120 minutos. Posteriormente, la temperatura disminuyó a 130°C, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 60 minutos y se retiró el líquido sobrenadante. El residuo sólido se lavó posteriormente siete veces con hexano a 60°C, una vez a temperatura ambiente y se secó al vacío a 30 °C.

b) 10 g del producto sólido obtenido y 100 ml de hexano se introdujeron a temperatura ambiente en un autoclave de vidrio de cuatro cuellos de 250 250 cm³, purgado con nitrógeno. Se cerró el autoclave, la temperatura interna se elevó a 100°C y se mantuvo durante 5,5 horas. Al final, la temperatura disminuyó a 55°C, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar durante 10 minutos y se retiró el líquido sobrenadante. El sólido se lavó con hexano a 25°C y se secó al vacío a 30 °C y se analizó. Los resultados se informan en la tabla 1.

EJEMPLO 12

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 200 cm³ purgado con nitrógeno, se introdujeron 75 cm³ de heptano

anhidro, 17,2 ml de una solución de heptano que contiene 14,2 mmol de AlCl_2 anhidro y 15,2 g del componente sólido del Ejemplo 9 a) preparado previamente, a 25°C. Bajo agitación, la temperatura se elevó a 80°C en 20 minutos y se mantuvo durante 3 horas. Posteriormente, el producto sólido se dejó reposar durante 30 minutos y se retiró el líquido sobrenadante. El sólido se lavó con 100 cm³ de heptano a 80 °C y tres veces con hexano anhidro a 25°C. Finalmente, el sólido se secó al vacío y se analizó. Los resultados se informan en la tabla 1.

EJEMPLO 13

El componente catalizador se preparó de conformidad con el mismo procedimiento divulgado en el ejemplo 7 con la diferencia que se utilizó AlI_3 en una relación molar Mg/Al de 7:3 en lugar de AlCl_3 . Los resultados de la caracterización se informan en la tabla 1.

10 EJEMPLO 14

En un matraz redondo de cuatro cuellos de 500 mL equipado con un agitador mecánico y purgado con nitrógeno, se cargaron 200 mL de heptano anhidro y 2 g de componente catalizador sólido obtenido como se divulga en el ejemplo 7 a temperatura ambiente. A la misma temperatura, bajo agitación, se agregó una cantidad de acetilacetona para alcanzar una relación molar ED/Ti de 0,5 en gotas. La temperatura se elevó a 50 °C y la mezcla se agitó durante 3 horas. Posteriormente, se interrumpió la agitación, el producto sólido se dejó reposar y se obtuvo el sobrenadante.

El sólido se lavó 3 veces con hexano anhidro (3 x 100 mL) a 25°C, se recuperó, se secó al vacío y analizó. El contenido final del donador fue de un 0,1%. Los resultados de la polimerización obtenidos mediante su empleo en los procedimientos de polimerización de etileno A y B descritos anteriormente se informan en la tabla 2.

EJEMPLO 15

20 El componente catalizador se preparó como se describe en el ejemplo 14 con la diferencia que la temperatura del tratamiento fue de 100°C. No se encontró donador en el componente catalizador sólido final. Los resultados de la polimerización obtenidos mediante su empleo en el procedimiento de polimerización de etileno B descrito anteriormente se informan en la tabla 2.

EJEMPLO 16

25 El componente catalizador se preparó como se describe en el ejemplo 14 con la diferencia que se utilizó 9,9-bis(metoximetil)fluoreno en lugar de acetilacetona. El contenido final del donador fue de un 1,2%. Los resultados de la polimerización obtenidos mediante su empleo en los procedimientos de polimerización de etileno A y B descritos anteriormente se informan en la tabla 2.

EJEMPLO 17

30 El componente catalizador se preparó como se describe en el ejemplo 16 con la diferencia que la temperatura del tratamiento fue de 100°C. El contenido final del donador fue de un 1,2%. Los resultados de la polimerización obtenidos mediante su empleo en los procedimientos de polimerización de etileno A y B descritos anteriormente se informan en la tabla 2.

EJEMPLO 18

35 El componente catalizador se preparó como se describe en el ejemplo 14 con la diferencia que se utilizó 9,9-dimetoxifluoreno en lugar de acetilacetona. El contenido final del donador fue de un 0,1%. Los resultados de la polimerización obtenidos mediante su empleo en el procedimiento de polimerización de etileno A descrito anteriormente se informan en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 1

40 El catalizador se preparó como se describe en el ejemplo 1 sin utilizar AlCl_3 . Los resultados se informan en la tabla 1.

EJEMPLO 19

Preparación de PE con MWD amplia en un proceso de polimerización en cascada

45 El proceso de polimerización se realizó en una planta en continuo funcionamiento y básicamente equipada con un pequeño reactor (crisol de pre-contacto) en la que los componentes catalizadores se mezclaron para formar el sistema catalítico, un segundo recipiente que recibe el sistema catalítico formado en la etapa anterior también equipado con medios de mezcla, y dos reactores de lecho fluidizado (reactor de polimerización) que se mantienen en condiciones de fluidización con propano.

Los siguientes reactores se alimentan con el crisol de pre-contacto:

- el componente catalizador sólido preparado como se describe en el ejemplo 7

- propano líquido como diluyente
- una solución de compuesto de alquil aluminio

5 La temperatura está en el intervalo de 10 a 60°C y el tiempo de residencia (primer y segundo recipiente) oscila entre 15 minutos y 2 horas. El sistema catalítico así obtenido se alimentó directamente de la sección de pre-contacto (el primer y el segundo recipiente) al reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa operado en condiciones informadas en la tabla 1. El polímero producido en el primer reactor de fase gaseosa se transfirió posteriormente a un segundo reactor de fase gaseosa que funciona en condiciones informadas en la Tabla 3.

El polímero descargado del reactor final se transfirió en primer lugar a la sección de vaporizado y posteriormente se secó a 70°C en flujo de nitrógeno y se pesó. Las propiedades del polímero se informan en la tabla 4.

10 **EJEMPLO 20**

La polimerización se realizó como se describe en el ejemplo 19 con la diferencia que se utilizó el catalizador preparado de conformidad con la divulgación del ejemplo 17. Los resultados y las condiciones se informan en las tablas 3 y 4.

Tabla 1

Ejemplo	Mg	Ti	Al	Cl	OR ¹	Factor LA	LA/(Al+Ti)	Porosidad (método Hg)
	% en peso			cm ³ /g				
1	18,5	5,2	1,3	67,1	0,3	1,84	1,28	0,611
2	17,5	5,7	2,1	65,8	1,4	2,21	1,33	0,534
3	17,7	5,7	2,2	67,1	1,8	2,08	1,23	0,559
4	18,3	4,7	2,1	65,9	<0,1	2,77	1,53	0,566
5	17,7	5,0	2,0	65,3	0,3	2,41	1,41	0,558
6	17,4	6,4	2,3	65,0	0,4	2,83	1,72	0,555
7	17,4	6,2	2,2	66,3	0,5	2,45	1,49	0,544
8	17,1	5,5	2,5	65,5	0,9	2,37	1,31	0,526
9	18,4	4,2	2,1	68,9	<0,1	1,77	0,94	0,515
10	17,7	4,0	2,5	63,0	1,0	3,27	1,63	0,502
11	18,2	4,9	2,1	65,4	2,5	2,39	1,35	0,532
12	17,9	5,1	2,1	64,7	--			0,530
13	16,6	5,4	2,8	66,9	--	1,79	0,94	0,526
Comp. 1	19,0	6,4	66.7-			1,43		0,643

15

Tabla 2

Ejemplo	Pol. Procedimiento	Rendimiento	MIE	BDP	Morfología del polímero
		KgPE/calor	dg/min	g/cm3	
1	A	5,5	114	0,378	esférico
2	A	9,2		0,355	esférico
3	A	7,6		0,342	esférico

ES 2 614 244 T3

4	A	5,0	70	0,405	esférico
5	A	5,2	70	0,392	esférico
6	A	4,1	41	0,406	esférico
7	A	5,7	162	0,376	esférico
8	A	7,6		0,380	esférico
9	A	5,1	106	0,346	esférico
10	A	4,3		0,364	esférico
11	A	6,8	139	0,347	esférico
12	A	4,1	84	0,356	esférico
13	A	8,8	110	0,365	esférico
14	A	4,1	74	0,402	esférico
	B	3,2	95	0,3	esférico/quebrado
15	B	2,9	95	0,34	esférico con parte quebrada
16	A	5,2	122	0,4	esférico
	B	3,6	122	0,26	esférico/quebrado
17	A	4,4	115	0,399	esférico
	B	5,4	135	0,345	esférico
18	A	5,8	108	0,393	esférico
Comp. 1	A	13,6	113	0,269	quebrado

Tabla 3

Pre-contacto							
1er recipiente					2do recipiente		
Cat. (g/h)	Tipo AIR ₃	AIR ₃ / (g/g)	Cat.	Tiempo (min.)	T (°C)	Tiempo (min.)	T° (°C)
10	TiBA	5		14	50	60	50
10	TiBA	4		14	50	60	50
Primer reactor de lecho fluidizado							
C ₂ (°mol)	H ₂ /C ₂ (mol)	Tiempo (hr)	P barg	T (°C)	Rendimiento (Kg/h)		
9,3	3,8	1,6	24	75	70		
7,8	3,9	2,0	24	75	66		
Segundo reactor de lecho fluidizado							
Tiempo (hr)	T (°C)	P barg	C ₂ H ₄ (%mol)	H ₂ / C ₂ (mol)	C ₆ -/C ₂ +C ₆ -(mol)	Rendimiento (Kg/h)	
1,6	75	24	4,4	0,061	0,070	153	
1,8	85	24	6,0	0,065	0,068	145	

Tabla 4 - Polímero final

	19	20
MIP (g/10')	0,29	0,28
MIF/MIP	37,9	29,7
Densidad a granel (Kg/dm ³)	0,463	0,487
Número de gel		
<0,2	170	120
0,5 ÷ 0,7	3	8
0,7 ÷ 1,5	0	0
> 1,5	0	0

REIVINDICACIONES

1. Los componentes catalizadores para la polimerización de olefinas que comprenden Ti, Mg, Al, Cl y opcionalmente grupos OR^I donde R^I es un grupo hidrocarburo C1-C20, que contienen opcionalmente heteroátomos, hasta una cantidad tal para producir una relación molar OR^I/Ti menor a 0,5, caracterizados por el hecho que al menos un 95% de átomos de Ti están en un estado de valencia de 4, que la porosidad (P_F), medida por el método mercurio y por los poros con un radio igual o menor a 1µm, es de al menos 0,3 cm³/g, y por el hecho que la relación molar Cl/Ti molar es menor a 29.
2. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1 donde la porosidad (P_F) es mayor a 0,40 cm³/g.
3. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1 donde la relación molar Cl/Ti es menor a 28.
4. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1 donde la cantidad de Al es menor a la de Ti.
5. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado por un "factor LA" mayor a 0,5 donde el "factor LA" es el equivalente molar de especies aniónicas faltantes para satisfacer todos los equivalentes molares de los cationes presentes en el componente catalizador sólido que no han sido satisfechos por el equivalente molar total de aniones presentes en el componente catalizador sólido, todos los equivalentes molares de aniones y cationes se denominan cantidad molar de Ti.
6. El componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado por la relación LA/Al+Ti, donde Al y Ti se informan en una cantidad molar referida a la cantidad molar de Ti, mayor a 0,5.
7. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 1 que contiene cloruro de aluminio seleccionado de los grupos que consisten de compuestos de aluminio de fórmula AlCl_L donde L puede ser, independientemente, grupos OR^I como se define en la reivindicación 1 o cloro.
8. Un proceso para la preparación del componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1 que comprende una etapa
- (a) en la que un compuesto MgCl₂·mR^{II}OH tH₂O, donde 0,3 ≤ m ≤ 1,7, t oscila entre 0,01 y 0,6, y R^{II} es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, reacciona con un compuesto de titanio de fórmula Ti(OR^I)_nX_{y-n}, en la que n oscila entre 0 y 0,5, y es la valencia de titanio, X es halógeno y R^I es como se definió en la reivindicación 1, en presencia de un compuesto de aluminio de fórmula AlL₃ donde L puede ser, independientemente, grupos OR^I donde R^I es un grupo hidrocarburo C1-C20 o halógeno.
9. El proceso de conformidad con la reivindicación 8 que comprende una segunda etapa (b) en la que el producto sólido recuperado de la etapa (a) se somete a un tratamiento térmico llevado a cabo a temperaturas mayores a 50°C.
10. El proceso para la preparación del componente catalizador de conformidad con la reivindicación 8 que comprende una segunda etapa (b) en la que el producto que proviene de (a) reacciona nuevamente con dicho compuesto de titanio en presencia de un compuesto de aluminio de fórmula AlL₃ donde L puede ser, independientemente, grupos OR^I en los que R^I es un grupo hidrocarburo C1-C20 o halógeno.
11. Un proceso para la preparación del componente catalizador de conformidad con la reivindicación 1 que comprende una etapa
- (a) en la que un compuesto MgCl₂·mR^{II}OH tH₂O, donde 0,3 ≤ m ≤ 1,7, t oscila entre 0,01 y 0,6, y R^{II} es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, reacciona con un compuesto de titanio de fórmula Ti(OR^I)_nX_{y-n}, en la que n oscila entre 0 y 0,5, y es la valencia de titanio, X es halógeno y R^I tiene el significado asignado anteriormente y una segunda etapa
- (b) en la que el producto que proviene de (a) se somete a un tratamiento de calor en presencia de un compuesto de aluminio de fórmula AlL₃ donde L puede ser, independientemente, grupos OR^I en los que R^I es un grupo hidrocarburo C1-C20 o halógeno.
12. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que se lleva a cabo un tratamiento final del componente catalizador que comprende poner en contacto el componente catalizador sólido con un compuesto donador de electrones elegido preferentemente entre compuestos de éteres, cetonas, ésteres y silicio.
13. El proceso para la polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia de un sistema catalizador que comprende el producto de reacción de un componente catalizador sólido de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y un compuesto de alquilaluminio.

14. El proceso de conformidad con la reivindicación 13 caracterizado por que se produce en una fase gaseosa.
15. El proceso de conformidad con la reivindicación 14 llevado a cabo en dos o más reactores que funcionan con diferentes concentraciones del regulador de peso molecular.