

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 904**

51 Int. Cl.:

C08F 4/651 (2006.01)

C08F 4/636 (2006.01)

C08F 4/654 (2006.01)

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2004 PCT/EP2004/005186**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.12.2004 WO 2004/106388**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2004 E 04731636 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 1626996**

54 Título: **Proceso para la preparación de un componente catalizador y componentes que se obtienen de este**

30 Prioridad:

29.05.2003 EP 03076697

27.06.2003 US 482966 P

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

20.07.2017

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;

PIEMONTESI, FABRIZIO;

SPOTO, ROSA;

VINCENZI, PAOLO y

VITALE, GIANNI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 625 904 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

Proceso para la preparación de un componente catalizador y componentes que se obtienen de este.

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un componente catalizador para la polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1-12 átomos de carbono. En particular, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de componentes catalíticos sobre dicloruro de Mg que comprende también un compuesto de Ti y un donador de electrones, y también se refiere a ciertos componentes catalizadores de los mismos obtenidos. Estos componentes catalizadores, cuando se convierten en un catalizador, son particularmente adecuados para la preparación de copolímeros de etileno con α -olefinas debido a su capacidad para distribuir homogéneamente las α -olefinas a lo largo de la cadena polimérica y entre las diversas cadenas poliméricas.

Los catalizadores que incluyen compuestos de titanio sobre haluros de magnesio son bien conocidos en la técnica. Los catalizadores de este tipo se describen por ejemplo en la patente de los Estados Unidos No.4,298,718. Dichos catalizadores comprenden tetrahaluros de titanio sobre haluros de magnesio. Aunque los catalizadores tienen alta actividad en la polimerización de alfa-olefinas como el propileno, no son muy estereoespecíficos. Se han alcanzado mejoras sustanciales a la estereoespecificidad añadiendo ciertos compuestos donadores de electrones al componente catalizador sólido. Las recetas de módem para la preparación de estos catalizadores incluyen primero el contacto entre un MgCl_2 o su precursor, con el compuesto donador de electrones y un compuesto de titanio (usualmente TiCl_4), Ya continuación uno o más tratamientos del sólido obtenido con TiCl_4 líquido caliente. Ejemplos de tales procesos se describen entre otros en la patente europea EP491566. Estos procesos producen componentes de catalizador dotados de una actividad generalmente alta y estereoespecificidad en la polimerización de propileno, pero también caracterizados por ciertos inconvenientes. Por ejemplo, es difícil con este tipo de proceso afinar finamente la cantidad final de donante porque los tratamientos sucesivos con el TiCl_4 caliente, Quitar una parte sustancial de ella. Además, ciertas clases de donadores de electrones no se pueden usar con este proceso simplemente porque no son estables bajo los tratamientos en caliente con TiCl_4 . Estos inconvenientes son particularmente relevantes en relación con cierto tipo de catalizadores de polietileno que necesitan una gran cantidad de donantes para funcionar correctamente.

Un tipo de preparación de catalizador capaz de fijar altas cantidades de donante sobre el componente de catalizador es el descrito por ejemplo la patente de los Estados Unidos USP 4,521,573 que comprende el uso de un gran exceso del compuesto donador de electrones que actúa como disolvente con respecto a MgCl_2 Y el compuesto de titanio. El componente catalizador se puede separar después de la solución por precipitación o cristalización. Este proceso sufre de varios inconvenientes. En primer lugar, ciertos donantes no son utilizables porque debido a su estructura química no son capaces de actuar como disolventes. En segundo lugar, no es posible preparar un componente de catalizador con alta porosidad a menos que se elimine una cantidad sustancial de donante de dicho componente de catalizador o el catalizador se deposite a su vez sobre un soporte inerte poroso. En el último caso, sin embargo, se requiere un paso adicional y materiales adicionales con la consecuencia de que se incrementa la complejidad del proceso y los costes. Como un inconveniente adicional, la actividad de polimerización mostrada por estos catalizadores es generalmente bastante baja.

En la solicitud de patente europea EP 452156 un catalizador que se preparó de conformidad con el procedimiento que comprende uno o más tratamientos con TiCl_4 caliente en exceso después de agregarse el donante, se trata adicionalmente con un compuesto donador de electrones adicional en presencia de una cantidad molar mayor de AlEt_3 . Sin embargo, este método no sería viable para aumentar sustancialmente el contenido del donador de electrones en el componente de catalizador porque sujetaría el propio componente de catalizador a un contacto con cantidades muy elevadas de un compuesto muy reactivo (AlEt_3) Que alteraría en gran medida las propiedades del componente de catalizador preformado.

Por lo tanto, sería importante disponer de un procedimiento adecuado para la preparación de un componente catalítico que contenga un donante en donde el contenido de donante pueda ser modulado fácilmente y en donde el componente catalizador pueda mostrar propiedades adicionales o retener las derivables de sus constituyentes esenciales.

Por lo tanto, un aspecto de la presente invención es un procedimiento para preparar un componente de catalizador soportado sobre MgCl_2 , Y que comprende el uso de un compuesto de Mg, un compuesto de Ti y un compuesto donador de electrones (ED) seleccionado entre alcohol, glicoles, ésteres, cetonas, aminas, amidas, nitrilos, alcoxisilanos y éteres alifáticos como compuestos esenciales que comprenden 2 o más etapas de reacción que implican el uso de al menos uno de dichos compuestos esenciales como reactante fresco solo o en una mezcla en donde constituye el componente principal y que se caracteriza por el hecho de que en la última de dichas una o más etapas de reacción, Compuesto usado como un reactivo fresco es el compuesto ED.

También constituyen un aspecto de la presente invención algunos de los componentes catalíticos que se pueden obtener a partir del procedimiento descrito.

En la presente invención con el término "reactivo fresco" se entiende una cantidad de un compuesto esencial que entra en contacto por primera vez con la mezcla de reacción.

- 5 Con el término "mezcla en donde constituye el componente principal" pretendemos que el compuesto esencial sea el componente principal en términos de cantidad molar, con respecto a los otros posibles compuestos disolvente o diluyentes inertes excluidos utilizados para manipular dicha mezcla.

10 Los compuestos donadores de electrones (ED) se pueden usar solos o en mezcla unos con otros. Los ésteres son los ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C20 y en particular ésteres alquílicos C1-C8 de ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como acetato de etilo, formiato de metilo, formiato de etilo, acetato de metilo, propilacetato, i-propilacetato, n-butilacetato, i-butilacetato.

15 Los alcoxisilanos preferidos son los de fórmula $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$, en donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 4 y la suma $(a + b + c)$ es 4; R^5 , R^6 y R^7 , son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos. son particularmente preferidos los compuestos de silicio en los que a es 0 o 1, c es 2 o 3, R^6 es un grupo alquilo o cicloalquilo, que contiene opcionalmente heteroátomos y R^7 es metilo. Ejemplos de tales compuestos de silicio preferidos son metiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, trimetildimetoxisilano y t-butiltrimetoxisilano.

Los alcoholes preferidos son los de fórmula R^3OH "en la que el R^3 es un grupo hidrocarburo C1-C20. Preferiblemente, R^3 es un grupo alquilo C1-C10. Ejemplos específicos son metanol, etanol, isopropanol y butanol.

20 Las aminas preferidas son las de fórmula NR^4_3 En donde el R^4 son, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarburo C1-C20 con la condición de que no sean simultáneamente hidrógeno. Preferiblemente, R^4 es un grupo alquilo C1-C10. Ejemplos específicos son dietilamina, diisopropilamina y trietilamina

Las amidas preferidas son las de fórmula $R^5CONR^6_2$ en donde R^5 y R^6 son, independientemente, hidrógeno o un grupo hidrocarburo C1-C20. Ejemplos específicos son formamida y acetamida.

25 Los nitrilos preferidos son los de fórmula R^3CN donde R^3 tiene el mismo significado dado anteriormente. Un ejemplo específico es acetónitrilo.

El glicol preferido son aquellos que tienen un número total de átomos de carbono inferior a 50. Entre ellos son particularmente preferidos el 1,2 o 1,3 glicol que tiene un número total de átomos de carbono inferior a 25. Ejemplos específicos son etilenglicol, 1,2-propilenglicol y 1,3-propilenglicol.

30 Preferiblemente, el compuesto ED se selecciona entre amidas, ésteres y alcoxisilanos.

Los compuestos de titanio son los tetrahaluros o los compuestos de fórmula $TiX_n(O^1)_{4-n}$, en donde $0 \leq n \leq 3$, X es halógeno, preferiblemente cloro y R^1 es hidrocarburo C₁-C₁₀. El tetracloruro de titanio es el compuesto preferido.

35 En los componentes de catalizador obtenidos a partir del procedimiento de la invención, el $MgCl_2$ es el soporte básico incluso si se puede usar una cantidad menor de portadoras adicionales. El $MgCl_2$ se obtiene a partir de compuestos de Mg utilizados como precursores que pueden transformarse en $MgCl_2$ Por la reacción con compuestos halogenantes. Particularmente preferido es el uso de $MgCl_2$ En forma activa que es ampliamente conocida de la literatura de patentes como un soporte para catalizadores de Ziegler-Natta. Las patentes de los Estados Unidos USP 4,298,718 Y USP 4,495,338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en la catálisis de Ziegler-Natta. Se conoce por estas patentes que los dihaluros de magnesio en forma activa utilizados como soporte o co-soporte en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas se caracterizan por espectros de rayos X en los que la línea de difracción más intensa que aparece en la tarjeta ASTM la referencia del espectro del haluro no activo disminuye en intensidad y se amplía. En los espectros de rayos X de dihaluros de magnesio preferidos en forma activa, dicha línea más intensa disminuye en intensidad y se sustituye por un halo cuya intensidad máxima se desplaza hacia ángulos más bajos con respecto a la de la línea más intensa.

45 El procedimiento de la presente invención, en su versión básica, es simple de llevar a cabo. de hecho, comprende primero poner en contacto el compuesto de titanio y el compuesto de Mg, preferiblemente dihaluro de Mg, opcionalmente en presencia de un medio inerte, con el fin de preparar un producto intermedio, que contiene un compuesto de titanio soportado sobre dicloruro de Mg, También ser aislado. Posteriormente, el compuesto ED se pone entonces en contacto con este intermediario bajo una condición tal que se añade a la mezcla de reacción solo o en una mezcla con otros compuestos en los que representa el componente principal en términos de cantidad molar. El producto tratado con ED puede entonces someterse a lavados con los disolventes adecuados para recuperar el producto final. Si es necesario, el tratamiento con el compuesto ED deseado puede repetirse una o más

veces. Si el $MgCl_2$ preformado se utiliza como compuesto de partida, se prefiere que esté en forma activa. Las patentes de los Estados Unidos USP 4,298,718 Y USP 4,495,338 describen cómo obtener $MgCl_2$ en forma activa. El compuesto de titanio es preferiblemente tetracloruro de titanio.

5 En este procedimiento básico se pueden hacer varias variaciones cada una de las cuales tiene el propósito de impartir características específicas al catalizador o al propio proceso. Por lo tanto, como se mencionó anteriormente, se utiliza un precursor de dihaluro de Mg como compuesto de Mg esencial de partida. Esto se selecciona entre los aductos de Lewis de fórmula $MgX_2 (R''OH)_m$ En los que R "son grupos hidrocarbonados C1-C20, preferiblemente grupos alquilo C1-C10, X es halógeno preferiblemente cloro y m es de 0,1 a 6, preferiblemente de 0,5 a 3 y más
10 preferiblemente de 0,5 a 2. Los aductos de este tipo se pueden obtener generalmente mezclando alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmisible con el aducto, funcionando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130 ° C). A continuación, la emulsión se enfría rápidamente, provocando de este modo la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Métodos representativos para la preparación de estos aductos esféricos se informan, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos USP 4,469,648, USP 4,399,054, Y WO98/44009. Otro método utilizable para la esferulización es el enfriamiento por
15 pulverización descrito por ejemplo en USP 5,100,849 y 4,829,034.

Son particularmente interesantes los aductos $MgCl_2 \cdot (EtOH)_m$ en los que m es de 0,15 a 1,7 obtenido sometiendo los aductos con un mayor contenido de alcohol a un proceso de desalcoholación térmica llevado a cabo en flujo de nitrógeno a temperaturas comprendidas entre 50 y 150 ° C hasta que el contenido de alcohol se reduce al valor anterior. Un proceso de este tipo se describe en EP 395083.

20 La desalcoholación también puede llevarse a cabo químicamente poniendo en contacto el aducto con compuestos capaces de reaccionar con los grupos alcohol.

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

25 Los aductos $MgX_2 (R''OH)_m$ se convierten generalmente en los haluros correspondientes a través de la reacción con compuestos desalcoholantes. El agente desalcoholante puede ser cualquier agente químico que tenga funcionalidades capaces de reaccionar con los grupos OH. Un grupo particular de agentes desalcoholantes es el de compuestos de alquil-aluminio. Los compuestos de alquilaluminio adecuados son los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio y tris (2,4,4-trimetilpentil) aluminio. También es posible usar mezclas de compuestos de trialquilaluminio con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio, tales como $AlBt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$.

30 Se sabe que los compuestos de alquilaluminio pueden tener una actividad reductora con respecto a los compuestos de Ti. Por consiguiente, si no se desea esta actividad, se puede agregar un agente de desactivación, por ejemplo O_2 , antes de llevar a cabo la etapa (b) y evitar así la reducción del compuesto de titanio.

35 Otro grupo de agente desalcoholable utilizable es el de compuestos de silicio que contienen halógeno. Ejemplos específicos de tales compuestos de silicio incluyen los haluros de silicio que tienen la fórmula $SiX_{4-n}Y_n$, en donde X e Y representan átomos de halógeno, por ejemplo, Cl y Br, y n es un número que varía de cero a 3. El uso de $SiCl_4Es$ particularmente preferido.

40 En una de las realizaciones particulares de la presente invención se prefiere que la reacción de desalcoholación se lleve a cabo simultáneamente con la etapa de reacción que implica el uso de un compuesto de titanio. Por consiguiente, estos aductos se hacen reaccionar con el compuesto $TiX_n(O^1)_{4-n}$ (o posiblemente mezclas de los mismos) mencionado anteriormente que es preferiblemente tetracloruro de titanio. La reacción con el compuesto de Ti se puede llevar a cabo suspendiendo el aducto en $TiCl_4$ (generalmente fría), la mezcla se calienta hasta temperaturas que oscilan entre 80-130 ° C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con el compuesto de titanio se puede llevar a cabo una o más veces. Preferiblemente, se repite dos veces. También puede llevarse a cabo en presencia de un compuesto donador de electrones como los mencionados anteriormente. Al final del proceso, el sólido se recupera por separación de la suspensión mediante los métodos convencionales (tales como sedimentación y eliminación del líquido, filtración, centrifugación) y puede someterse a lavados con disolventes. Aunque los lavados se llevan a cabo típicamente con líquidos hidrocarbonados inertes, también es
45 posible usar disolventes más polares (que tienen por ejemplo una mayor constante dieléctrica) tales como hidrocarburos halogenados.

50 El intermediario sólido así obtenido también puede someterse a un post-tratamiento con compuestos particulares adecuados para impartirle propiedades específicas. Como ejemplo, puede someterse a un tratamiento con un compuesto reductor, por ejemplo un compuesto Al-alquilo, con el fin de reducir el estado de oxidación del compuesto de titanio contenido en el sólido.
55

Otro ejemplo de tratamiento que puede llevarse a cabo en el intermediario es una etapa de prepolimerización. La prepolimerización se puede llevar a cabo con cualquiera de las olefinas $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, en donde R es H o un grupo hidrocarburo C1-C10. En particular, se prefiere especialmente prepolimerizar etileno o propileno o mezclas de los mismos con una o más α -olefinas, conteniendo dichas mezclas hasta un 20% en moles de α -olefina, formando cantidades de polímero de aproximadamente 0,1 g hasta aproximadamente 1000 g por gramo de intermediario sólido, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 500 g por gramo de intermediario sólido. La etapa de pre-polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas de 0 a 80°C, preferiblemente de 5 a 70°C, en la fase líquida o en fase gaseosa. La prepolimerización del intermediario con etileno o propileno con el fin de producir una cantidad de polímero comprendida entre 0,5 y 20 g por gramo de intermediario es particularmente preferida. La prepolimerización se lleva a cabo con el uso de un agente de recubrimiento adecuado tal como compuestos de organoaluminio que también se pueden usar en combinación con uno o más donadores externos que se describen a continuación en detalle.

Como se ha mencionado anteriormente, el intermediario se pone entonces en contacto con el compuesto ED en condiciones capaces de fijar en el sólido una cantidad eficaz de donante. Debido a la alta versatilidad de este método, la cantidad de donante usada puede variar ampliamente. Como ejemplo, puede usarse en relación molar con respecto al contenido de Ti en el intermediario que oscila entre 0,5 y 20 y preferiblemente entre 1 y 10. Aunque no es estrictamente necesario, el contacto se lleva a cabo típicamente en un medio líquido tal como un hidrocarburo líquido. La temperatura a la que tiene lugar el contacto puede variar dependiendo de la naturaleza de los reactivos. Generalmente está comprendida en el intervalo de -10 ° a 150 ° C y preferiblemente de 0 ° a 120 ° C. es plano que las temperaturas que causan la descomposición o degradación de cualquier reactivo específico deben ser evitadas incluso si caen dentro del intervalo generalmente adecuado. También el tiempo del tratamiento puede variar dependiendo de otras condiciones tales como la naturaleza de los reactivos, temperatura, concentración, etc. Como indicación general, este paso de contacto puede durar de 10 minutos a 10 horas más frecuentemente de 0,5 a 5 horas. Si se desea, con el fin de aumentar adicionalmente el contenido final de donante, esta etapa puede repetirse una o más veces. Al final de esta etapa, el sólido se recupera por separación de la suspensión mediante los métodos convencionales (tales como sedimentación y eliminación del líquido, filtración, centrifugación) y puede someterse a lavados con disolventes. Aunque los lavados se llevan a cabo típicamente con líquidos hidrocarbonados inertes, también es posible usar disolventes más polares (que tienen por ejemplo una constante dieléctrica más alta) tales como hidrocarburos halogenados u oxigenados.

También en este caso el sólido obtenido puede someterse a un postratamiento con compuestos particulares adecuados para impartirle propiedades específicas. Como ejemplo, puede someterse a un tratamiento con un compuesto reductor, por ejemplo un compuesto Al-alquilo, con el fin de reducir el estado de oxidación del compuesto de titanio contenido en el sólido.

Se ha descrito ya que pueden usarse diversos donantes en una amplia gama de cantidades con respecto al contenido de titanio en el procedimiento de la invención. Todos los catalizadores obtenidos muestran generalmente buenos resultados en particular en la homopolimerización de etileno y en su copolimerización con alfa-olefinas C3-C10 con el fin de producir copolímeros de etileno-alfa-olefina que contienen hasta 20% mol de alfa-olefina. Particularmente interesantes son los componentes de catalizador que comprenden un compuesto de Ti y un donador de electrones (ED) seleccionado de alcohol, cetonas, aminas, amidas, nitrilos, alcoxisilanos, éteres alifáticos y ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos C₁-C₂₀ sobre dicloruro de Mg, en los que la relación molar ED/Ti oscila entre 2 y 3, 4 y la relación molar Mg/Ti oscila entre 7 y 110. Preferiblemente, la relación molar ED/Ti oscila preferiblemente entre 2,2 y 3,3. Preferiblemente, la relación Mg/Ti oscila entre 8 y 80 y particularmente entre 8 y 50.

Los donantes preferidos son los mencionados anteriormente. Además, se prefieren también los éteres alifáticos y particularmente los éteres alifáticos C2-C20. son especialmente preferidos los éteres cíclicos preferentemente que tienen 3-5 átomos de carbono tales como tetrahidrofurano (THF) o dioxano. Se han obtenido excelentes resultados con el uso de ésteres como acetato de etilo como compuesto ED. También se prefieren los catalizadores que tienen la composición triste que también se prepolimerizan.

Los componentes catalizadores sólidos de conformidad con la presente invención se convierten en catalizadores para la polimerización de olefinas haciéndolos reaccionar con compuestos de organoaluminio según métodos conocidos.

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

- (a) un componente catalizador sólido como se ha descrito anteriormente,
- (b) un compuesto de alquilaluminio y, opcionalmente,

(c) un compuesto externo donador de electrones.

El compuesto de alquil-Al se puede seleccionar preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEAL), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También se pueden usar haluros de alquilaluminio y en particular cloruros de alquilaluminio tales como cloruro de dietilaluminio (DEAC), cloruro de diisobutilaluminio, cloruro de alquenos y cloruro de dimetilaluminio (DMAC). También es posible usar, y en ciertos casos se prefiere, mezclas de trialquilaluminio con haluros de alquilaluminio. Entre ellos se prefieren particularmente las mezclas TEAL/DEAC y TIBA/DEAC. El compuesto donador de electrones externo puede ser igual o diferente del ED utilizado en el componente catalizador sólido. Preferiblemente, se selecciona del grupo que consiste en éteres, ésteres, aminas, cetonas, nitrilos, silanos y mezclas de los anteriores. En particular, puede seleccionarse ventajosamente entre los éteres alifáticos C₂-C₂₀ y en particular los éteres cíclicos que tienen preferiblemente de 3 a 5 átomos de carbono, éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano, dioxano.

Además, el compuesto donador de electrones también puede seleccionarse ventajosamente de compuestos de silicio de fórmula $R_a^5 R_b^6 Si (OR^7)_c$, en donde a y b son números enteros de 0 a 2, c es un número entero de 1 a 3 y la suma (a + b + c) es 4; R⁵, R⁶ y R⁷, son radicales alquilo, cicloalquilo o arilo con 1-18 átomos de carbono que contienen opcionalmente heteroátomos. son particularmente preferidos los compuestos de silicio en los que a es 0, c es 3, R⁶ es un grupo alquilo o cicloalquilo ramificado, que contiene opcionalmente heteroátomos y R⁷ es metilo. Ejemplos de tales compuestos de silicio preferidos son el ciclohexiltrimetoxisilano, el t-butiltrimetoxisilano y el xiltrimetoxisilano.

Los componentes (a)-(c) mencionados anteriormente se pueden alimentar por separado en el reactor donde, bajo las condiciones de polimerización, puede explotar su actividad. Sin embargo, constituye una realización particularmente ventajosa el pre-contacto de los componentes anteriores, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de olefinas, durante un periodo de tiempo que oscila entre 0,1 y 120 minutos, preferiblemente en el intervalo de 1 a 60 minutos. El precontacto se puede llevar a cabo en un diluyente líquido a una temperatura comprendida entre 0 y 90 ° C, preferiblemente en el intervalo de 20 a 70 ° C.

El sistema catalizador así formado puede usarse directamente en el proceso de polimerización principal o alternativamente, puede prepolimerizarse de antemano especialmente si no se lleva a cabo una prepolimerización del sólido intermedio. Normalmente se prefiere una etapa de prepolimerización cuando el proceso principal de polimerización se lleva a cabo en la fase gaseosa. La prepolimerización puede llevarse a cabo con cualquiera de las olefinas CH₂= CHR, en donde R es H o un grupo hidrocarburo C₁-C₁₀. En particular, se prefiere especialmente prepolimerizar etileno o propileno o mezclas de los mismos con una o más α-olefinas, conteniendo dichas mezclas hasta un 20% en moles de α-olefina, formando cantidades de polímero de aproximadamente 0,1 g por gramo de sólido hasta aproximadamente 1000 g por gramo de componente de catalizador sólido. La etapa de prepolimerización puede llevarse a cabo a temperaturas de 0 a 80°C, preferiblemente de 5 a 70°C, en la fase líquida o en fase gaseosa. La etapa de pre-polimerización puede realizarse en línea como parte de un proceso de polimerización en continuo o por separado en un proceso discontinuo. La prepolimerización discontinua del catalizador de la invención con etileno o propileno con el fin de producir una cantidad de polímero que oscila entre 0,5 y 20 g por gramo de componente de catalizador es particularmente preferida. El componente de catalizador prepolimerizado puede someterse también a un tratamiento adicional con un compuesto de titanio antes de ser utilizado en la etapa de polimerización principal. En este caso, el uso de TiCl₄ es particularmente preferido. La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo suspendiendo el componente de catalizador prepolimerizado en el compuesto de Ti líquido opcionalmente en mezcla con un diluyente líquido; la mezcla se calienta a 60-120 ° C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas.

Ejemplos de procesos en fase gaseosa en los que es posible usar los catalizadores de la invención se describen en los documentos de patente WO 92/21706, USP 5,733,987 y WO 93/03078. Estos procedimientos comprenden una etapa de pre-contacto de los componentes del catalizador, una etapa de pre-polimerización y una etapa de polimerización en fase gaseosa en uno o más reactores en una serie de lecho fluidizado o mecánicamente agitado. En una realización particular, el proceso en fase gaseosa se puede llevar a cabo adecuadamente de conformidad con las siguientes etapas:

(i) poner en contacto los componentes de catalizador (a), (b) y opcionalmente (c) durante un periodo de tiempo que oscila entre 0,1 y 120 minutos, a una temperatura en el intervalo de 0 a 90°C; Opcionalmente

(ii) prepolimerización con una o más olefinas de fórmula CH₂= CHR, en donde R es H o un grupo hidrocarburo C₁-C₁₀, hasta cantidades que forman de polímero desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1000 g por gramo de componente catalizador sólido (a); y

(iii) polimerización en el etileno en fase gaseosa, o mezclas de los mismos con α -olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$ en donde R es un radical hidrocarbonado que tiene 1-10 átomos de carbono, en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitado mecánicamente, en presencia del producto procedente de (i) o (ii).

5 Como ya se ha mencionado, los catalizadores de la presente invención son particularmente adecuados para preparar polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, con una densidad inferior a $0,940 \text{ g/cm}^3$) Y polietilenos de muy baja densidad y ultra-baja densidad (VLDPE y ULDPE, con una densidad inferior a $0,920 \text{ g/cm}^3$, Hasta $0,880 \text{ g/cm}^3$) Constituido por copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, con un contenido molar de unidades derivadas de etileno superior al 80%. Sin embargo, también se pueden usar para preparar una amplia gama de productos de poliolefina incluyendo, por ejemplo, polímeros de etileno de alta densidad (HDPE, que tienen una densidad superior a $0,940 \text{ g/cm}^3$), que comprende homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen 3-12 átomos de carbono; copolímeros elastoméricos de etileno y propileno y terpolímeros elastoméricos de etileno y propileno con menores proporciones de un dieno que tiene un contenido en peso de unidades derivadas de etileno de entre aproximadamente 30 y 70%; polipropilenos isotácticos y copolímeros cristalinos de propileno y etileno y/u otras alfa-olefinas que tienen un contenido de unidades derivadas de propileno superior al 85% en peso; polímeros de propileno resistentes al impacto obtenidos por polimerización secuencial de propileno y mezclas de propileno con etileno, que contienen hasta 30% en peso de etileno; copolímeros de propileno y 1-buteno que tienen un número de unidades derivado de 1-buteno de entre 10 y 40% en peso.

10 Los siguientes ejemplos se dan con el fin de describir adicionalmente la presente invención de una manera no limitativa.

CARACTERIZACIÓN

Las propiedades se determinan de conformidad con los siguientes métodos:

Índice de fusión: Medida a 190°C de conformidad con ASTM D-1238 condición "E" (carga de 2,16 Kg) y "F" (carga de 21,6 Kg);

25 Fración soluble en xileno. La solubilidad en xileno a 25°C se determinó según el siguiente método: Se colocaron aproximadamente 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo provisto de enfriador y un condensador de reflujo y se mantuvo bajo nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó a 135°C y se mantuvo bajo agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar a 25°C bajo agitación continua, y después se filtró. El filtrado se evaporó entonces en un flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales.

Contenido de comonomero

1-Buteno se determinó mediante espectrometría de infrarrojos.

Las α -olefinas superiores a 1-buteno se determinaron mediante un análisis infrarojo.

Densidad efectiva: ASTM-D 1505

35 Análisis térmico: Calorimetric mediciones se realizaron mediante el uso de un diferencial de barrido calorimetría DSC Perkin-Elmer. El instrumento se calibra con los estándares del indio y del estaño. La muestra ponderada (5-10 mg), obtenida de la determinación del índice de fusión, se selló en bandejas de aluminio, se sometió a termostato a 5°C durante 3 minutos, se calentó a 200°C a $20^\circ \text{C}/\text{min}$ y se mantuvo a esa temperatura durante Tiempo suficiente (5 minutos) para permitir una fusión completa de todos los cristallitos. Sucesivamente, después de enfriar a $20^\circ \text{C}/\text{min}$ a -20°C , se asumió la temperatura máxima como temperatura de cristalización (T_c). Después de permanecer 5 minutos a 0°C , la muestra se calentó a 200°C a una velocidad de $20^\circ \text{C}/\text{min}$. En este segundo ciclo de calentamiento, la temperatura máxima se asumió como temperatura de fusión (T_m) y el área como entalpía de fusión global (ΔH).

45 Determinación de Mg, Ti: Se ha realizado mediante espectroscopia de emisión de plasma acoplada inductivamente (ICP).

Determinación de Cl: Se ha realizado mediante titulación potenciométrica.

Determinación de ED: Mediante análisis de cromatografía de gases

EJEMPLOS

Procedimiento general para la preparación del aducto MgCl_2 (EtOH) esférico

ES 2 625 904 T3

Se preparó un aducto de cloruro de magnesio y alcohol que contenía aproximadamente 3 moles de alcohol siguiendo el método descrito en el ejemplo 2 de USP 4,399,054, pero trabajando a 2000 RPM en lugar de 10000 RPM.

- 5 Se prepararon aductos que contenían cantidades decrecientes de alcohol (47% en peso, 35% en peso, 25% en peso y 15% en peso) mediante un tratamiento térmico, bajo corriente de nitrógeno, en un intervalo de temperatura de 50-150 ° C.

Procedimiento general para la preparación del intermediario del componente catalizador sólido:

- 10 En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 mL, purgado con nitrógeno, se agregaron 250 mL de $TiCl_4$ a 0 ° C. A continuación, a la misma temperatura, 17,5 g de un $MgCl$ esférico/ $EtOH$, que contenía 25% en peso de etanol y se preparó como se ha descrito anteriormente, con agitación. La temperatura se elevó a 130°C en 1 h y se mantuvo durante 60 min. A continuación, se suspendió la agitación, se dejó sedimentar el producto sólido y se extrajo mediante sifón el líquido sobrenadante.

El sólido se lavó seis veces con hexano anhidro (5 x 100 ml) a 60 ° C y una vez a 25 ° C. Finalmente, el sólido se secó bajo vacío y se analizó (Ti = 4,9% en peso, Mg = 19,4% en peso).

- 15 Procedimiento general para la preparación del componente catalizador sólido final (contacto del intermediario con ED)

- 20 En un matraz redondo de cuatro bocas de 500 mL equipado con un agitador mecánico y purgado con nitrógeno, se cargaron 200 ml de hexano anhidro y 10 g del componente intermedio sólido obtenido como se ha descrito anteriormente a temperatura ambiente. A la misma temperatura, gota a gota. La temperatura se elevó a 50 ° C y la mezcla se agitó durante 3 horas. A continuación, se suspendió la agitación, se dejó sedimentar el producto sólido y se extrajo mediante sifón el líquido sobrenadante.

El sólido se lavó 3 veces con hexano anhidro (3 x 100 ml) a 25°C, se recuperó, se secó bajo vacío y se analizó.

Copolimerización de etileno/ α -olefina: procedimiento general

- 25 Se purificó un autoclave de acero inoxidable de 4,5 litros equipado con un agitador magnético, indicadores de temperatura y presión, línea de alimentación de etileno, propano, 1-buteno, hidrógeno y un vial de acero para la inyección del catalizador fundiendo nitrógeno puro a 70°C ° C durante 60 minutos. Después se lavó con propano, se calentó a 75 ° C y finalmente se cargó con 800 g de propano, 1-buteno (cantidad como se indica en las tablas 2 y 4), etileno (7,0 bares, presión parcial) e hidrógeno Y 4).

- 30 En una caja de 100 cm³ se introdujo un matraz de vidrio de tres cuellos en el orden siguiente, 50 cm³ de hexano anhidro, 9,6 cm³ de una solución de TEA/hexano al 10% en peso/volumen (o la cantidad equivalente del cocatalizador indicado en las Tablas 2 y 4), opcionalmente el compuesto donador de electrones externo (tablas 2 y 4) y el catalizador sólido de ejemplo (cantidad indicada en la tabla 2 y 4). Se mezclaron entre sí y se agitaron a temperatura ambiente durante 5 minutos y luego se agregaron en el reactor a través del vial de acero usando una sobrepresión de nitrógeno.

- 35 Bajo agitación continua, la presión total se mantuvo constante a 75 ° C durante 60 minutos por alimentación de etileno. Al final, el reactor se despresurizó y la temperatura se redujo a 30°C. El polímero recuperado se secó a 70 ° C bajo un flujo de nitrógeno y se pesó.

Ejemplos 1-12

- 40 Se preparó una serie de componentes catalizadores utilizando diferentes compuestos donadores de electrones (ED). Los catalizadores se prepararon utilizando aducto $MgCl_2(EtOH)$ esférico, que se preparó de conformidad con el procedimiento descrito anteriormente que contiene 25% en peso. de $EtOH$, que se trataron primero con $TiCl_4$ Para preparar el intermediario de conformidad con el procedimiento descrito anteriormente y luego se puso en contacto, de conformidad con el procedimiento general, con el compuesto ED específico utilizado en la relación de alimentación indicada en la Tabla 1.

- 45 Los catalizadores así obtenidos se usaron en la copolimerización de etileno llevada a cabo de conformidad con el procedimiento general descrito anteriormente y bajo las condiciones específicas enumeradas en la Tabla 2 que contenían también los datos relativos a la caracterización del polímero.

Ejemplos 13-14

- 50 El catalizador se preparó de conformidad con el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1-12 usando $AcOEt$ como donador de electrones con la diferencia de que la relación de alimentación molar ED/Ti era 8, 4 y 1,

respectivamente. Los catalizadores así obtenidos se usaron entonces en la copolimerización de etileno llevada a cabo de conformidad con el procedimiento general descrito anteriormente y bajo las condiciones específicas enumeradas en la Tabla 4 que contenían también los datos relativos a la caracterización del polímero.

Ejemplo 15

- 5 Se inyectó un sólido intermedio que se preparó de conformidad con el procedimiento general en un autoclave y se mantuvo a 30°C agitando en hexano anhidro (la concentración del sólido fue de 40 g/l) en atmósfera de nitrógeno. La suspensión se trató con una cantidad de una solución al 10% en peso de tri-etil-aluminio (TEA) en hexano para conseguir una relación TEA/sólido = 0,5% p/p. Una cantidad de propileno igual a 0,7 veces la cantidad inicial del sólido se alimentó luego lentamente con una velocidad adecuada para mantener la temperatura constante a 30°C.
- 10 Después de 30 minutos se detuvo la polimerización. El sólido se lavó 3 veces con hexano anhidro a 25 ° C y se suspendió de nuevo en hexano y se trató con AcOEt como compuesto ED de conformidad con el procedimiento general con la diferencia de que la relación molar AcOEt/Ti era de 8. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 16

- 15 El catalizador se preparó de conformidad con el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1-12 usando AcOEt como ED con la diferencia de que la temperatura a la que se produjo el contacto era de 0°C. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 17

- 20 El catalizador se preparó de conformidad con el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1-12 usando AcOEt como ED con la diferencia de que el contacto se llevó a cabo a 100 ° C en heptano en lugar de hexano. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 18

- 25 El catalizador se preparó de conformidad con el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1-12 usando AcOEt como ED con la diferencia de que el contacto se llevó a cabo en tolueno en lugar de hexano. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 19

- 30 El catalizador se preparó de conformidad con el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1-12 usando AcOEt como ED con la diferencia de que la etapa de contacto se llevó a cabo dos veces. El primero se llevó a cabo a una relación molar de AcOEt/Ti de 1 durante 30 minutos, en el segundo, después de haber lavado el sólido con hexano, la relación molar de AcOEt/Ti fue de 4 y el contacto duró 2,5 horas. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 20

- 35 El catalizador se preparó de conformidad con el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1-12 usando AcOEt como ED con la diferencia de que la etapa de contacto con ED se llevó a cabo durante 1 hora. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 21

- 40 El catalizador se preparó de conformidad con el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1-12 usando AcOEt como ED con la diferencia de que la etapa de contacto con ED se llevó a cabo durante 2 horas. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 22

El catalizador se preparó de conformidad con el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1-12 usando AcOEt como ED con la diferencia de que la etapa de contacto con ED se llevó a cabo durante 5 horas. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

- 45 Ejemplo 23

El intermediario sólido que se preparó de conformidad con el procedimiento general se agitó en heptano anhidro, a 90°C (la concentración del sólido fue de 40 g/l) con monocloruro de dietil (DEAC) de aluminio, en atmósfera de nitrógeno, usando DEAC en un molar Al/Ti Relación de 10. Después de 1 hora, la agitación se interrumpió, el

5 producto sólido se dejó sedimentar y el líquido sobrenadante se separó por sifón. Se realizó entonces un segundo tratamiento con DEAC en las mismas condiciones que el anterior. El sólido se lavó una vez con heptano anhidro a 90°C y dos veces con hexano anhidro a temperatura ambiente. El sólido se secó bajo vacío y se analizó ($Ti_{total} = 4,6\%$ en peso; $Ti^{3+} = 2,9\%$ en peso; $Mg = 20\%$ en peso). A continuación, la etapa de contacto con el ED se realizó como se describe en el procedimiento general usando AcOEt como ED con la diferencia de que el tiempo de reacción fue de 2 horas. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 24

10 Un intermedio prepolimerizado obtenido como se describe en el ejemplo 15 se suspendió en hexano y se trató, bajo agitación, a 50°C durante 1 hora con $TiCl_4$ (Prepolímero/ $TiCl_4 = 24\%$ p/p). El sólido se lavó 3 veces con hexano anhidro a 25 ° C y se suspendió de nuevo en hexano. El tratamiento subsiguiente con AcOEt se llevó a cabo como se describe en el procedimiento general con la diferencia de que la proporción de alimentación molar ED/Ti era 8. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

15 Ejemplo 25

20 El catalizador se preparó de conformidad con el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1-12 usando AcOEt como ED con la diferencia de que en la preparación del intermediario sólido el $TiCl_4$ El tratamiento se realizó a 100 ° C en lugar de 130 ° C y un segundo $TiCl_4$ El tratamiento a 100 ° C (30 minutos) se insertó antes de las etapas de lavado. (Ti 1,9% en peso, Mg 19,4% en peso). Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 26

25 El catalizador se preparó de conformidad con el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1-12 con la diferencia de que en la etapa de contacto con ED el ED estaba constituido por una mezcla de AcOEt/THF (1/1 mol/mol). La relación molar ED/Ti total era igual a 4. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

Ejemplo 27

30 Un precursor $MgCl_2$ se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1 (a) de USP 4,220,554. El sólido obtenido se trató luego con $TiCl_4$ con el fin de preparar el intermediario sólido, de conformidad con el procedimiento general, con la diferencia de que el tratamiento $TiCl_4$ se realizó a 120°C en lugar de 130°C y se agregaron dos tratamientos $TiCl_4$ más a 120 ° C (30 minutos) antes de las etapas de lavado. El sólido se lavó dos veces con hexano anhidro (2 x 100 ml) a 60 ° C y dos veces a 25 ° C. Finalmente, el sólido se secó al vacío y se analizó (Ti = 5,8% en peso, Mg = 18,8% en peso). El paso de contacto con AcOEt se llevó a cabo de conformidad con el procedimiento general. Las características del componente catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se indican en la Tabla 4.

35 Ejemplos 28-30

40 Los componentes del catalizador se prepararon de conformidad con el mismo procedimiento descrito en los Ejemplos 1-13 usando AcOEt como donador de electrones con la diferencia de que los aductos $MgCl_2$ (EtOH) esférico de partida tenían un contenido en alcohol de 47,3%, 35% y 14,3% respectivamente. Las características de los componentes del catalizador se indican en la Tabla 3 y los resultados de la copolimerización se presentan en la Tabla 4.

Tabla 1

Ej.	Preparación del catalizador		Composición del catalizador					
	ED	Alimentación ED/Ti	Mg	Ti	Cl	ED	ED/Ti	Mg/Ti
		r.m.	% peso	% peso	% peso	% peso	r.m.	r.m.
1	Acetato de etilo	3	17,7	4	56,6	20,7	2,8	8,7
2	Malonato de dietilo	4	14,3	3,7	47,7	37,4	3	7,6
3	Succinato de dietilo	4	13,4	3,6	47,2	31,5	2,4	7,3
4	THF	4	16,9	4	54,7	17,6	3	8,3
5	Dimetilformamida	4	16,9	4,1	55,2	14,9	2,4	8,1

ES 2 625 904 T3

6	Dietilamina	4	16,9	3,4	55,9	18,5	3,6	9,8
7	Di-i-propilamina	4	19,6	5	67,9	29,1	2,8	7,7
8	Trietilamina	4	19,9	5,1	65,7	36,2	3,4	7,7
9	Tetrahidrofurfuril acetato	4	16,4	3,8	53,9	22,6	2	8,5
10	Etilenglicol	4	15,8	3,6	n/A	12,4	2,7	8,6
11	DimethyldimethoxySilane	4	19,6	5	62,7	19,7	1,6	7,7
12	Metiltrimetoxisilano	4	19,2	4,6	59,4	24,2	1,8	8,2

Tabla 2

Ej.	Condiciones de polimerización						Caracterización de polímeros					
	Cat.	Cocatalizador tipo	Donante Ext.		α -olefina C ₄ g	H ₂ Bar	Rendimiento Kg/g * h	C ₄ % peso	MIE g/10'	densidad Gcc	Tm °C	X.S % peso
			tipo	Al/ED Molar								
1	15	TMA	THF	5	150	1,8	11,8	4,9	0,6	0,925	122,3	2,3
2	20,5	TEA/DEAC 2-1	THF	5	180	1,5	4,4	19,3	2,2	0,916	122,1	10,2
3	20,8	TEA/DEAC 2-1	THF	5	180	1,5	3,2	9,8	1,26	0,9179	122,7	14,6
4	13,7	TMA	---		150	1	13,4	8,1	1	0,9161	121,5	12,8
5	20,7	TEA	---		150	1	2,7	7,9	0,7	0,9175	123,2	12,1
6	22	TEA	---		150	1	2,2	10,6	3,5	0,9195	122,9	16,5
7	5,3	TEA	---		150	1	19,3	14,8	2,1	0,9113	118,9	25,8
8	21,4	TEA	---		150	1	7,7	9,8	2,5	0,9115	121,2	18,8
9	24,8	TEA	---		180	1	7,7	8,6	0,8	0,9142	121,5	19
10	41,1	TEA/DEAC 2-1	THF	5	200	1,5	3,5	9,7	0,8	0,9168	121,5	15,7
11	20,5	TEA	---		150	1	8,5	6,5	2,2	0,9234	122,7	10,1
12	21	TEA	---		150	1	8	7,4	0,3	0,9227	122,3	6,7

Tabla 3

Ej.	Composición del catalizador					
	Mg	Ti	Cl	ED	ED/Ti	Mg/Ti
13	14,6	3	48,7	36,5	6,6	9,6
14	15,2	3,6	52	27	4,1	8,3
15	10,1	2,3	n/A	24	5,7	8,6
16	19	4,8	62,6	12,6	1,4	7,8
17	16,5	4,1	49,4	26	3,4	7,9
18	18,6	2,8	60,4	21,7	4,2	13,1
19	14	2,9	47	31,9	6,0	9,5
20	14,2	3,2	47,7	25,9	4,4	8,7
21	15,2	3,7	51,7	25,9	3,8	8,1
22	15,1	3,4	50,6	26,7	4,3	8,7
23	16,5	3,7	54,9	20,7	3	8,8
24	6,4	2	n/A	23,5	6,4	6,3
25	19,1	0,9	59,4	10,7	6,5	41,8
26	15,7	3,7	53,9	13,5/14,1	2/2,5	8,4
27	14,7	3,6	51,1	28,2	4,2	8
28	14,1	4,3	n/A	33,5	4,2	6,5
29	14,1	4,2	n/A	29,8	3,9	6,6
30	19,1	2,1	n/A	17,6	4,6	17,9

Tabla 4

Ej.	Condiciones de polimerización				Caracterización de polímeros					
	Catal.	Cocatalizador	C ₄ ⁻	H ₂	rendimiento	C ₄	MIE	densidad	Tm	X.S
	Mg	tipo	g	bar	Kg/g * h	% peso	g/10'	Gcc	°C	% peso
13	14,4	TMA	150	1,5	2,6	6,4	0,5	0,9206	120,7	2,2
14	19,5	TEA/DEAC 2-1	180	1,5	10	8,6	1,4	0,9211	121,7	8,5
15	10,4	TMA	150	1,5	13	6,1	0,43	0,9189	121,7	4,8
16	14,5	TMA	150	1,5	3,4	6,5	0,5	0,921	121,2	4,7
17	14,8	TMA	150	1,5	5,1	5,1	0,3	0,9165	122,3	2,8
18	31	TIBA/DEAC 4-1	200	1,5	2,5	10,5	0,76	0,9161	118,1	11,7
19	15,5	TEA/DEAC 2-1	180	1,5	2,3	8,5	0,7	0,921	120,6	6,7
20	15,6	TEA/DEAC 2-1	180	1,5	12,5	8,1	1,6	0,9255	121,7	6,8
21	15,8	TEA/DEAC 2-1	180	1,5	11,2	9	2,7	0,9201	121,1	11,9
22	21	TEA/DEAC 2-1	180	1,5	11,3	8,3	1	0,9174	120	12,3
23	13,8	TMA	150	1,8	9,8	4,1	0,3	0,9238	121,6	2,3
24	24,8	TMA	200	1,5	2,42	9,4	1,1	0,9168	121,6	12,9
25	20,4	TEA/DEAC 2-1	180	1,5	7,7	6,8	0,9	0,9239	122	3,7
26	17,4	TEA/DEAC 2-1	150	1,5	4,6	9,7	2,2	0,9188	121,5	11,06
27	9,9	TEA	150	1,5	8,8	6	1,1	0,9260	123,5	4,8
28	15,1	TMA	150	1,8	6,3	8,4	3,3	0,918	120,8	11,7
29	15,4	TMA	200	1,8	15,8	7,2	0,96	0,921	122,2	5,7
30	15	TMA	150	1,8	4,2	6,9	2	0,921	122,1	8,8

THF como donante externo (excepto el ejemplo 33); Al/THF = 5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un componente catalizador sobre $MgCl_2$, y que comprende el uso de un compuesto de Mg seleccionado de aducto de Lewis de fórmula $MgX_2 (R''OH)_m$ en donde los grupos R'' son grupos hidrocarburo C1-C20, X es cloro y m es de 0,1 a 6, de un compuesto de Ti seleccionado entre tetrahaluros de titanio o compuesto $TiX_n(O^1)_{4-n}$, en donde $0 \leq n \leq 3$, X es halógeno y R^1 es un grupo C₁-C₁₀ hidrocarbonado y un compuesto donador de electrones (ED) seleccionado de alcohol, ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C20, cetonas, aminas, amidas, nitrilos, alcoxisilanos y éteres alifáticos como compuestos esenciales, dicho procedimiento comprende dos o más etapas de reacción que implican el uso de al menos uno de dichos compuestos esenciales como reactivo fresco solo o en una mezcla en donde constituye el componente principal, y caracterizado por que el aducto de Lewis se hace reaccionar primero con el compuesto de titanio obteniendo de este modo un intermedio sólido y por el hecho de que en la última de dichas dos o más etapas de reacción, el intermediario sólido se pone en contacto con el compuesto ED que se utilizó como reactivo fresco para obtener el compuesto final catalizador sólido el que el reactivo fresco es un compuesto esencial que entra en contacto por primera vez con la mezcla de reacción.
2. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en donde el compuesto ED se selecciona del grupo que consiste en éteres, ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C20 y alcoxisilanos.
3. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, en donde el compuesto ED se selecciona del grupo que consiste en éteres cíclicos y ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C20.
4. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en donde el compuesto ED se selecciona del grupo que consiste en tetrahidrofurano, formiato de metilo y etilformato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de i-propilo, acetato de n-butilo, acetato de i-butilo, metiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, trimetildimetoxisilano.
5. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en donde el compuesto de titanio es $TiCl_4$.
6. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, en donde la reacción del $TiCl_4$ con el aducto de Lewis se repite dos veces.
7. El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, en donde el intermediario sólido se pone en contacto con el compuesto ED usado en cantidades adecuadas para tener una relación molar ED con respecto al contenido de Ti en el intermediario que varía de 0,5 a 20.
8. Un componente catalizador sólido para la polimerización de olefinas que comprende un compuesto de Ti y un donador de electrones (ED) seleccionado entre alcohol, cetonas, aminas, amidas, nitrilos, alcoxisilanos, éteres alifáticos y ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C20 sobre dicloruro de Mg en donde la relación molar ED/Ti oscila entre 2 y 3,4 y la relación molar Mg/Ti oscila entre 7 y 110.
9. El componente catalizador sólido de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8, en donde el compuesto ED se selecciona entre éteres alifáticos cíclicos y ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos C1-C20.
10. El componente catalizador sólido de conformidad con la reivindicación 9, en donde el compuesto ED es acetato de etilo o tetrahidrofurano.
11. Un catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto obtenido poniendo en contacto:
- (a) un componente catalizador sólido de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8-10;
 - (b) uno o más compuestos de aluminio-alquilo y, opcionalmente,
 - (c) un compuesto externo donador de electrones.
12. El catalizador de conformidad con la reivindicación 11, en donde el compuesto de aluminio-alquilo es un trialquílico A1.
13. El catalizador de conformidad con la reivindicación 11, en donde el compuesto alquílico de aluminio es el producto obtenido mezclando un compuesto trialquílico A1 con un haluro de aluminioalquilo.
14. El catalizador de conformidad con la reivindicación 11, en donde el compuesto donador de electrones externo es un éter alifático C 2-C 20.
15. El catalizador de conformidad con la reivindicación 14, en donde el éter es tetrahidrofurano.

16. Un procedimiento para la (co)polimerización de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene 1-12 átomos de carbono, llevado a cabo en presencia de un catalizador de conformidad con una o más de las reivindicaciones 11-15.