

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 813**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2011 PCT/EP2011/073429**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12089562**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11802086 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2658885**

54 Título: **Componente de catalizador sólido, catalizador que comprende dicho componente sólido, y proceso para la (co)polimerización de alfa-olefinas**

30 Prioridad:

27.12.2010 IT MI20102401

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

30.10.2017

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**SOMMAZZI, ANNA;
MASI, FRANCESCO;
PAMPALONI, GUIDO;
RENILI, FILIPPO;
MARCHETTI, FABIO y
RASPOLLI GALLETTI, ANNA MARIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

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

ES 2 639 813 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

Componente de catalizador sólido, catalizador que comprende dicho componente sólido, y proceso para la (co)polimerización de α -olefinas

Descripción

- 5 La presente invención se refiere a un componente de catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas.
- Más específicamente, la presente invención se refiere a un componente de catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas obtenidas por medio de un proceso que comprende poner al menos un areno de circonio en contacto con al menos un compuesto metálico y, opcionalmente, con al menos un compuesto de magnesio.
- 10 La presente invención también se refiere a un catalizador para la (co)polimerización de α -olefinas que comprende dicho componente de catalizador.
- Además, la presente invención se refiere a un proceso para la (co)polimerización de α -olefinas, caracterizado por que usa dicho catalizador.
- 15 Además, la presente invención se refiere a un alquil areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa) indicada a continuación, así como también el proceso para su preparación.
- Dichos componentes de catalizador para la (co)polimerización de α -olefinas se describen en la técnica.
- Por ejemplo, la patente americana US 4.987.111 describe un componente de catalizador sólido para la polimerización de etileno y la copolimerización de etileno con α -olefinas C_3 - C_{10} , que tiene la fórmula VTi_nCl_{4n} , en el que n varía de 1 a 3, preparándose dicho componente de catalizador sólido haciendo reaccionar tetracloruro de titanio con un areno de vanadio $[V^0(\text{areno})_2]$ de acuerdo con la siguiente ecuación:
- $$V^0(\text{areno})_2 + nTiCl_4 \rightarrow VTi_nCl_{4n} + 2 \text{ areno}$$
- en la que dicho areno se escoge entre benceno no sustituido o benceno sustituido con al menos un grupo alquilo C_1 - C_3 , y que tiene un diámetro de partícula que varía de 5 a 20 μm , presentando dichas partículas un área superficial que varía de 10 m^2/g a 70 m^2/g y un diámetro medio de poro que varía de 10.000 angstrom a 20.000 angstrom.
- 25 La patente americana US 4.980.491 describe un proceso para la preparación de vanadio-arenos $[V(\text{areno})_2]$, en el que "areno" significa benceno o benceno sustituido con mono-, di- o polialquilo, a través de la reducción de un yoduro de vanadio-areno $[V(\text{areno})_2I]$, caracterizado por que se usa un compuesto escogido entre el grupo que consiste en cinc, manganeso o hierro en forma metálica, o cobalto dicitropentadienilo, como agente reductor.
- Dichos vanadio-arenos son útiles en la preparación de los componentes de catalizador activos en la polimerización de etileno o en la copolimerización de etileno con α -olefinas.
- 30 La patente americana US 5.093.508 describe un proceso para la preparación de vanadio-arenos $[V(\text{areno})_2]$, en el que el areno significa benceno o benceno con sustitución de mono-, di- o polialquilo C_1 - C_5 , caracterizado por que:
- (a) se obtiene un complejo $[V(\text{areno})_2] (+)AlCl_4 (-)$ a partir de la reacción de tricloruro de vanadio, aluminio metálico y tricloruro de aluminio en presencia del areno escogido;
- 35 (b) el complejo obtenido de este modo se trata con un éter cíclico, acíclico o alifático para obtener la reducción de $[V(\text{areno})_2] (+)$ a $[V(\text{areno})_2]$; y
- (c) se recupera el vanadio-areno obtenido de este modo.
- Dichos vanadio-arenos son útiles en la preparación del catalizador activo en la polimerización de olefinas.
- 40 La patente americana US 5.210.244 describe un proceso para la preparación de un vanadio-bis areno $[V(\text{areno})_2]$, partiendo de oxiclорuro de vanadio, metal de aluminio, tricloruro de aluminio y un areno, comprendiendo el proceso:
- (a) poner oxiclорuro de vanadio ($VOCl_3$), metal de aluminio y tricloruro de vanadio en contacto con el areno líquido, con el fin de transformar el oxiclорuro de vanadio en el siguiente producto de reacción: $[V(\text{areno})_2] (+) AlCl_4 (-)$;
- 45 (b) añadir un éter líquido cíclico o acíclico al producto de reacción obtenido en la etapa (a) para reducir $[V(\text{areno})_2] (+)$ a $[V(\text{areno})_2]$; y
- (c) recuperar el vanadio bis-areno $[V(\text{areno})_2]$ a partir del producto de reacción obtenido en la etapa (b).

Dicho vanadio bis-areno es útil en la preparación de catalizadores activos en la polimerización de olefinas.

La patente americana US 5.821.189 describe un catalizador para la (co)polimerización de etileno obtenido por medio de un proceso que comprende poner los siguientes componentes (A), (B) y opcionalmente (C) y (D) en contacto en las siguientes relaciones molares (A):(B):(C):(D) = (1):(0,5-2):(0-25):(0-15), siendo dichos componentes:

- 5 (A) un titanio-areno bivalente que tiene la fórmula $Ti(\eta^6\text{-areno})(AIR_xX_{4-x})_2$;
- (B) un compuesto o una mezcla de compuestos escogidos entre el grupo que consiste en haluros de titanio, circonio, vanadio, hafnio, estaño, germanio, cerio y osmio, en estado de oxidación (+4) y de antimonio o vanadio en estado de oxidación (+5); y derivados de estos metales en dicho estado de oxidación con ligandos oxigenados, en los que al menos uno de los átomos de oxígeno de dichos ligandos se encuentra unido o coordinado con el metal;
- 10 (C) opcionalmente, un compuesto orgánico de aluminio que tiene la fórmula AlR'_zZ_{3-z} ;
- (D) opcionalmente, un cloro-derivado orgánico escogido entre el grupo que consiste en:
- (a) di- y poli-cloroalcanos;
- (b) ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos, con sustitución de di- y tri-cloro en el carbono en posición alfa con respecto al carboxilo; y
- 15 (c) derivados de clorotrifetilmetano y diclorodifenilmetano que tienen un grupo cicloalquilo en posición para en al menos uno de los anillos fenilo;
- en el que, en las fórmulas anteriores:
- areno representa benceno o benceno sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C_1-C_6 ;
 - X representa un átomo de cloro, bromo o flúor;
 - Z representa un átomo de cloro o bromo;
 - R representa un grupo alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado;
 - R' representa un grupo alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado;
 - x es un número que varía de 1 a 2;
 - z es un número que varía de 1 a 3.
- 20
- 25

El solicitante ha abordado el problema de encontrar un componente de catalizador sólido que contiene circonio u otro metal escogido entre titanio, vanadio o sus mezclas, capaz de proporcionar un catalizador de bimetálico para la (co)polimerización de α -olefinas.

30 El solicitante ahora ha descubierto que poniendo al menos un areno de circonio, con circonio en estado bivalente, en contacto con al menos un compuesto metálico en el que el metal se escoge entre titanio, vanadio o sus mezclas, y, opcionalmente, con al menos un compuesto de magnesio, es posible obtener un componente de catalizador sólido capaz de proporcionar un catalizador de bimetálico para la (co)polimerización de α -olefinas.

35 Dicho catalizador es capaz de producir (co)polímeros de α -olefinas, en particular de etileno, que tienen diversas densidades y pesos moleculares, con una buena actividad. Además, dicho catalizador tiene buenos rendimientos en la (co)polimerización de α -olefinas, en particular de etileno, a temperatura elevada.

Un objetivo de la presente invención por tanto se refiere a un componente de catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas, que tiene la fórmula general:



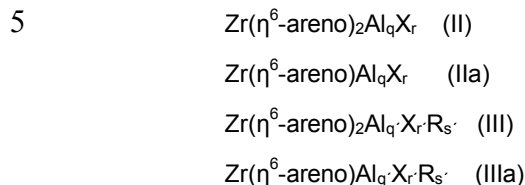
en la que:

- 40 - M representa titanio (Ti), vanadio (V) o una de sus mezclas;
- n es un número que varía de 0,01 a 2;
 - x es un número que varía de 0,1 a 4;
 - y es un número que varía de 5 a 53;

- p es un número que varía de 0 a 15;

obtenido por medio de un proceso que comprende poner en contacto los siguientes componentes:

(A) al menos un areno de circonio que tiene la fórmula general (II) o (IIa) o al menos un alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa):



en la que:

10 - areno representa un benceno, o un benceno sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C₁-C₆ lineales o ramificados, o sus mezclas;

- X representa un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro;

- R representa un grupo alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado;

15 - q es un número que varía de 2 a 6, preferentemente 3 en el caso de un areno de circonio que tiene la fórmula general (II), 2 en el caso de un areno de circonio que tiene la fórmula general (IIa);

- r es un número que varía de 8 a 20, preferentemente 11 en el caso de un areno de circonio que tiene la fórmula general (II), 8 en el caso de un areno de circonio que tiene la fórmula general (IIa);

- q' es un número que varía de 2 a 6, preferentemente 3 en el caso de alquil areno de circonio que tiene la fórmula general (III), 2 en el caso de alquil areno de circonio que tiene la fórmula general (IIIa);

20 - r' es un número que varía de 2 a 20, preferentemente 9 en el caso de alquil areno de circonio que tiene la fórmula general (III), 6 en el caso de alquil areno de circonio que tiene la fórmula general (IIIa);

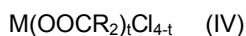
- s' es un número que varía de 2 a 6, preferentemente 2;

(B) al menos un compuesto escogido entre:

- tetracloruros que tienen la fórmula general MCl₄ en la que M representa titanio, vanadio o mezclas de los mismos;

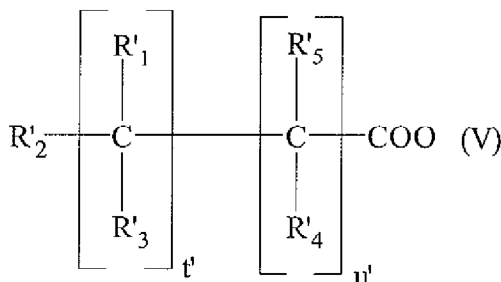
25 - alcóxidos o cloroalcóxidos que tienen la fórmula general M(OR₁)_tCl_{4-t} en la que M representa titanio, vanadio, o mezclas de los mismos, R₁ representa un grupo alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificación, t es un número que varía de 1 a 4;

- carboxilatos o clorocarboxilatos que tienen la fórmula general (IV):



30 en la que M representa titanio, vanadio o mezclas o mismos, R₂ representa un grupo alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, t es un número que varía de 1 a 4; o el grupo carboxilato OOCR₂ de la fórmula general (IV) se escoge entre:

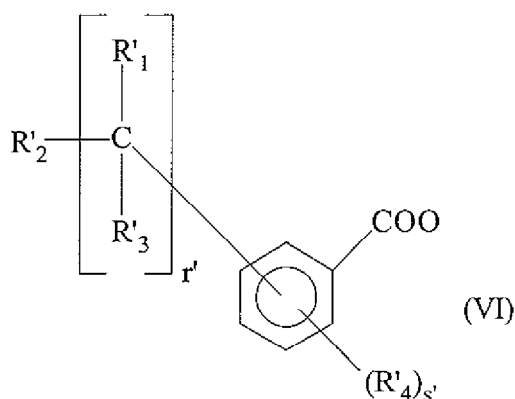
- grupos carboxilato que tienen la fórmula general (V):



en la que R'1, R'2, R'3, R'4 y R'5, cada uno de forma independiente, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro; un radical de hidrocarbilo monofuncional tal como o que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro; con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R'1 a R'5 representa cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro, o un radical hidrocarbilo monofuncional que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro; t' y u' son números que varían de 0 a 10;

5

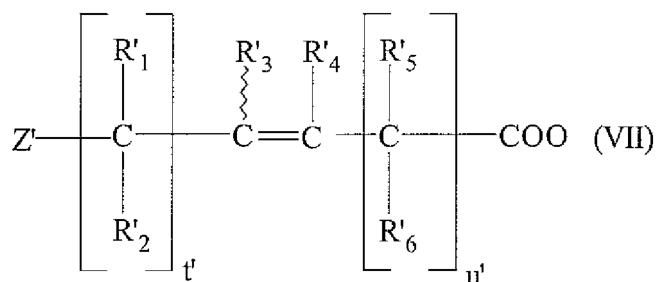
- grupos carboxilatos que tienen la fórmula general (VI):



10 en la que R'1, R'2, R'3 y R'4, cada uno de forma independiente, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro; un radical de hidrocarbilo monofuncional tal como o que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro; con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R'1 a R'4 representa cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro, o un radical hidrocarbilo monofuncional que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro; r' y s', cada uno de forma independiente, son números que varían de 0 a 10, con la condición de que r' + s' varía de 1 a 5;

15

- grupos carboxilato que tienen la fórmula general (VII):



20 en la que R'1, R'2, R'3, R'4, R'5, R'6 y Z', cada uno de forma independiente, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro; un radical de hidrocarbilo monofuncional tal como o que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro; con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R'1 a R'6 y Z' representa cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro, o un radical hidrocarbilo monofuncional que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro; t' y u', cada uno de forma independiente, son números que varían de 0 a 10, preferentemente entre 0 y 2;

25

- grupos carboxilatos que tienen la fórmula general (VIII):



30 en la que R'7 representa un radical hidrocarbilo monofuncional escogido entre cicloalquilos, policicloalquilos, cicloalqueniilos, policicloalqueniilos, que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, en el que al menos uno de sus átomos de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro, y opcionalmente,

(C) al menos un compuesto de magnesio escogido entre:

- cloruro de magnesio ($MgCl_2$);

- dialquilo de magnesio que tienen la fórmula general MgR_3R_4 en la que R_3 y R_4 representan, cada uno de forma independiente, un grupo alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado;

5 - complejos de cloruro de magnesio que tienen la fórmula general $MgCl_2L_u$ en la que L representa tetrahidrofurano (THF), 1,2-dimetoxietano (DME), u es un número que varía de 1 a 4.

Para los fines de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los intervalos numéricos siempre incluyen los extremos a menos que se especifique lo contrario.

10 Para los fines de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "(co)polimerización" significa tanto homo-polimerización de una α -olefina tal como, por ejemplo, etileno, para formar polietileno cristalino de alta densidad o propileno para formar polipropileno, como co-polimerización de una α -olefina con al menos un compuesto insaturado diferente, copolimerizable con el mismo (que obviamente incluye una α -olefina diferente) tal como, por ejemplo, la copolimerización de etileno con etilideno-norborneno para formar polietileno apto para reticulación, o la copolimerización de etileno con 1-buteno o con 1-hexeno para formar polietileno lineal de baja densidad.

15 Para los fines de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "moles" y la expresión "relación molar" se usan con referencia a compuestos que consisten en moléculas y también con referencia a átomos e iones, omitiendo, para el último, las expresiones átomo gramo o relación atómica, incluso si son científicamente más correctas.

20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los compuestos (A), (B) y, opcionalmente (C), se pueden usar en las siguientes relaciones molares (0,5 - 2): (1): (0 -12), respectivamente.

25 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en el areno de circonio que tiene la fórmula general (II) o (IIa) y/o el alquil areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa), dicho areno se puede escoger entre: benceno, tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, 1,2,3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno), hexametilbenceno o mezclas de los mismos. Se prefieren benceno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno).

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en el alquil-areno de circonio que tiene fórmula general (III) o (IIIa), dicho grupo R se puede escoger entre: etilo, butilo, iso-butilo, n-octilo. Se prefieren etilo, butilo u octilo.

30 Los ejemplos específicos de arenos de circonio que tienen fórmula general (II) o (IIa) particularmente útiles para los fines de la presente invención son:

- $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2Al_3Cl_{11}$;

- $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2Al_3Br_{11}$;

- $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})_2Al_3Br_{11}$;

35 - $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})_2Al_3Cl_{11}$;

- $Zr(\eta^6\text{-benceno})Al_2Cl_8$;

- $Zr(\eta^6\text{-tolueno})Al_2Cl_8$;

- $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})Al_2Cl_8$;

- $Zr(\eta^6\text{-benceno})Al_2Br_8$;

40 - $Zr(\eta^6\text{-tolueno})Al_2Br_8$;

- $Zr(\eta^6\text{-mesitileno})Al_2Br_8$.

Los ejemplos específicos de alquil-areno de circonio que tienen fórmula general (III) o (IIIa) particularmente útiles para los fines de la presente invención son:

- $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2Al_3Cl_9(\text{butilo})_2$;

45 - $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2Al_3Cl_9(\text{etilo})_2$;

- $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2Al_3Cl_9(\text{n-octilo})_2$;

- Zr(η^6 -mesitileno)₂Al₃Cl₉(butilo)₂;
- Zr(η^6 -mesitileno)₂Al₃Cl₉(etilo)₂;
- Zr(η^6 -mesitileno)₂Al₃Cl₉(n-octilo)₂;
- Zr(η^6 -tolueno)₂Al₃Cl₉(butilo)₂;
- 5 - Zr(η^6 -tolueno)₂Al₃Cl₉(etilo)₂;
- Zr(η^6 -tolueno)₂Al₃Cl₉(n-octilo)₂;
- Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₆(n-octilo)₂;
- Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₃(n-octilo)₅;
- Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₅(n-octilo)₃;
- 10 - Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₄(n-octilo)₄;
- Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₆(n-octilo)₂;
- Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₃(n-octilo)₅;
- Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₅(n-octilo)₃;
- Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₄(n-octilo)₄;
- 15 - Zr(η^6 -mesitileno) Al₂Cl₆(n-octilo)₂;
- Zr(η^6 -mesitileno) Al₂Cl₃(n-octilo)₅;
- Zr(η^6 -mesitileno) Al₂Cl₅(n-octilo)₃;
- Zr(η^6 -mesitileno) Al₂Cl₄(n-octilo)₄;
- Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₆(butilo)₂;
- 20 - Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₃(butilo)₅;
- Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₅(butilo)₃;
- Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₄(butilo)₄;
- Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₆(butilo)₂;
- Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₃(butilo)₅;
- 25 - Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₅(butilo)₃;
- Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₄(butilo)₄;
- Zr(η^6 -mesitileno) Al₂Cl₆(butilo)₂;
- Zr(η^6 -mesitileno) Al₂Cl₃(butilo)₅;
- Zr(η^6 -mesitileno) Al₂Cl₅(butilo)₃;
- 30 - Zr(η^6 -mesitileno) Al₂Cl₄(butilo)₄;
- Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₆(etilo)₂;
- Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₃(etilo)₅;
- Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₅(etilo)₃;
- Zr(η^6 -benceno) Al₂Cl₄(etilo)₄;
- 35 - Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₆(etilo)₂;
- Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₃(etilo)₅;

- Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₅(etilo)₃;

- Zr(η^6 -tolueno) Al₂Cl₄(etilo)₄;

- Zr(η^6 -mestileno) Al₂Cl₆(etilo)₂;

- Zr(η^6 -mestileno) Al₂Cl₃(etilo)₅;

5 - Zr(η^6 -mestileno) Al₂Cl₅(etilo)₃;

- Zr(η^6 -mestileno) Al₂Cl₄(etilo)₄;

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos tetracloruros que tienen fórmula general MCl₄ se pueden escoger entre: tetracloruro de titanio, tetracloruro de vanadio o mezclas de los mismos.

10 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos alcóxidos o cloroalcóxidos que tienen fórmula general M(OR)_tCl_{4-t} se pueden escoger entre: tetra-etóxido de vanadio o titanio; tetra-propóxido de titanio o vanadio; tetra-n-butóxido de titanio o vanadio; tetra-iso-butóxido de titanio o vanadio; o sus cloruros relativos; o mezclas de los mismos.

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos grupos carboxilato que tienen fórmula general (V) se pueden escoger entre: CCl₃COO, CCl₃CH₂COO, CCl₃(CH₂)₂COO, CHCl₂COO, CH₃CCl₂COO, C₆H₅CCl₂CH₂COO, (C₆H₅)₂CClCOO, CH₃CH₂CCl₂COO, C₆H₅(CH₂)₃CHClCOO, ClC₆H₄CHClCOO, ClC₆H₄CH₂COO, 2-ciclopropil-2,2-dicloroacetato o mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos grupos carboxilato que tienen la fórmula general (VI) se pueden escoger entre: Cl₃CC₆H₄COO, ClCH₂C₆H₄COO, ClCH₂C₆H₄Cl₂COO, C₆Cl₅COO o mezclas de los mismos.

20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos grupos carboxilato que tienen la fórmula general (VII) se pueden escoger entre: CCl₃CH=COO, CCl₃CCl=CClCOO, CCl₂=CClCCl₂COO o mezclas de los mismos.

25 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos grupos carboxilato que tienen la fórmula general (VIII) se pueden escoger entre: 2-cloro-ciclohexanocarboxilato, 2,2-diclorociclopropano-carboxilato, 2,2,3,3-tetracloropropano-carboxilato, percloro-ciclohexano-carboxilato, ciclo-hex-2-en-2-triclorometil-carboxilato o mezclas de los mismos.

30 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos carboxilatos o clorocarboxilatos que tienen la fórmula general (IV) se pueden escoger entre: tetra-n-decanoato; tetra-n-undecanoato de titanio o vanadio; tetra-iso-butilato de titanio o vanadio; tetra-2-etil-hexanoato de titanio o vanadio; tetra-2,2-dimetilpropanoato de titanio o vanadio; tetra-versatato de titanio o vanadio; tetra-3-etil-pentanoato de titanio o vanadio; tetra-citronelato de titanio o vanadio; tetra-naftenato de titanio o vanadio; tetra-2-fenil-butirato de titanio o vanadio; o sus relativos cloruros o sus mezclas.

35 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos dialquilos de magnesio que tienen la fórmula general MgR₃R₄ se pueden escoger entre: buti-octil magnesio [(n-C₄H₉)_{1,5}(n-(C₈H₁₇)_{0,5}Mg)], etil-butil magnesio [(n-C₂H₅)-(n-(C₄H₉)Mg)], di-butil magnesio [n-(C₄H₉)₂Mg] o sus mezclas.

40 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos complejos de cloruro de magnesio que tienen la fórmula general MgCl₂L_u se pueden escoger entre: complejo de cloruro de magnesio-tetrahidrofurano, complejo de cloruro de magnesio 1,2-dimetoxietano, complejos de cloruro de magnesio-pirano, complejos de cloruro de magnesio-etiléter, complejos de cloruro de magnesio-di-octiléter, complejos de cloruro de magnesio-dibutiléter o sus mezclas.

Con el fin de mejorar la actividad catalítica del catalizador que comprende el componente de catalizador sólido objeto de la presente invención, dicho proceso puede incluir el uso de un derivado-cloro orgánico como activador.

45 De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, dicho proceso comprende poner los componentes (A), (B) y, opcionalmente, (C), en contacto con al menos un derivado-cloro (D) que se puede escoger entre:

(a) di- o poli-cloroalcanos;

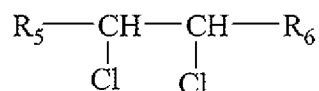
(b) ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos di- o tri-cloro-sustituídos sobre el carbono en posición alfa con respecto al carboxilo;

50 (c) monocloro trifenilmetano o dicloro difenilmetano que porta un grupo carboxialquilo en posición para de al menos uno de los anillos fenilo.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho di- o poli-cloro alcanos (a) se puede escoger entre:

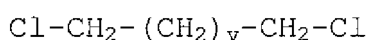
- diclorometano;
- α - β -dicloroalcanos que tienen fórmula general:

5



en la que R_5 y R_6 , cada uno de forma independiente, representan un átomo de hidrógeno, o un C_1 - C_{10} lineal o ramificado, preferentemente un grupo alquilo C_1 - C_5 ;

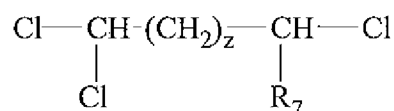
- α - ω -dicloroalcanos que tienen fórmula general:



10

en la que v es un número entero que varía de 1 a 10, preferentemente que varía de 1 a 5;

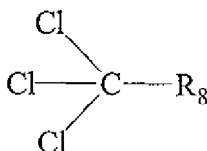
- tloroalcanos y tetracloroalcanos que transportan átomos de cloro sobre los dos carbonos terminales que tienen la fórmula general:



15

en la que R_7 representa un átomo de halógeno, preferentemente cloro; z es un número entero que varía de 1 a 10, preferentemente que varía de 1 a 5;

- tricloroalcanos que transportan átomos de cloro sobre un carbono terminal que tienen fórmula general:



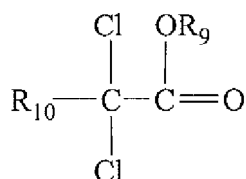
en la que R_8 representa un grupo alquilo C_1 - C_{10} , preferentemente C_1 - C_5 .

20

Los ejemplos específicos de di- o poli-cloroalcanos (a) particularmente útiles para los fines de la presente invención son: 1,2-dicloroetano, 1,3-tricloropropano, 1,4-diclorobutano, 2,3-diclorobutano, 1,4-dicloropentano, 1,6-diclorohexano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano o mezclas de los mismos. Se prefieren, 1,2-dicloroetano, 2,3-diclorobutano o mezclas de los mismos.

25

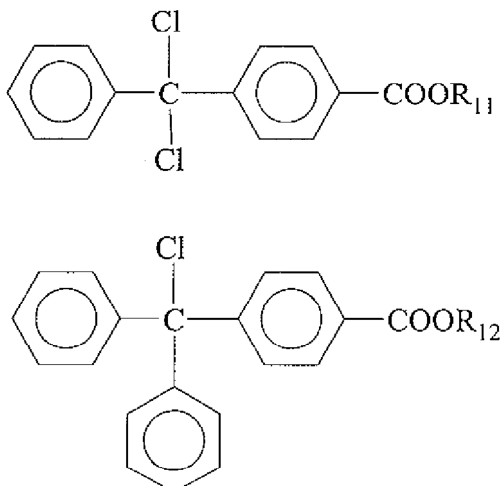
De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos di- o tri-cloro-sustituídos sobre el carbono en posición alfa con respecto al carboxilo (b) se escogen entre los que tienen la fórmula general:



en la que R_9 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, o un grupo alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, preferentemente C_1 - C_5 ; R_{10} representa un grupo alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, preferentemente C_1 - C_5 .

Los ejemplos específicos de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos di- o tri-cloro-sustituídos sobre el carbono en posición alfa con respecto al carboxilo (b) particularmente útiles para los fines de la presente invención son éteres metílico y etílico de ácido 1,1-dicloroacético y ácido 1,1,1-tricloroacético o mezclas de los mismos.

- 5 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho monocloro trifenilmetano o dicloro difenilmetano que transporta un grupo carboxialquilo en posición para de al menos uno de los anillos fenilo (c) se puede escoger entre los que tienen fórmula general:



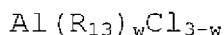
en la que R_{11} y R_{12} representan, cada uno de forma independiente, un grupo alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, preferentemente C_1 - C_5 .

- 10 Ejemplos específicos de dicho monocloro trifenilmetano o dicloro difenilmetano que transporta un grupo carboxialquilo en posición para de al menos uno de los anillos fenilo (c) particularmente útiles para los fines de la presente invención son los que corresponden a las fórmulas anteriormente mencionadas en las que R_{11} y R_{12} representan, cada uno de forma independiente, un grupo metilo o etilo.

- 15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los compuestos (A), (B) y, opcionalmente, (C) y/o (D), se pueden usar en las siguientes relaciones molares (0,5 - 2): (1) : (0-12): (0-40), respectivamente.

Con el fin de mejorar la actividad catalítica del catalizador que comprende el componente de catalizador sólido objeto de la presente invención, dicho proceso además puede comprender el uso de un alquilo de aluminio como activador.

- 20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho proceso comprende poner los componentes (A), (B) y, opcionalmente, (C) y/o (D), en contacto con al menos un cloruro de alquil aluminio (E) que se escoge entre los que tienen la fórmula general:



en la que R_{13} representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, preferentemente C_1 - C_{18} ; w es 1 o 2.

- 25 Los ejemplos específicos de cloruros de alquil aluminio (E) particularmente útiles para los fines de la presente invención son: cloruro de di-etil-aluminio, cloruro de mono-etil-aluminio, cloruro de di-metil-aluminio, cloruro de di-isobutil-aluminio, dicloruro de iso-butyl-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio o mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los compuestos (A), (B) y, opcionalmente (C) y/o (D) y/o (E), se pueden usar en las siguientes relaciones molares: (0,5-2):(1):(0-12):(0-40):(0-40), respectivamente.

- 30 El componente de catalizador sólido que tiene la fórmula general (I) objeto de la presente invención, se puede obtener de acuerdo con procesos conocidos en la técnica.

- 35 Generalmente, se pone una disolución (A) de areno de circonio que tiene la fórmula general (II) o (IIa) o de alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa), previamente aislada a partir de la materia prima de reacción, o una materia prima de reacción (sistema bifásico que contiene un areno de circonio que tiene la fórmula general (II) o (IIa) o un alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa)), en contacto con los componentes (B) y, opcionalmente, (C) y/o (E) y/o (E), en disolución o en suspensión. Los disolventes apropiados

5 para esta finalidad se pueden escoger entre disolventes inertes, orgánicos no reactivos, preferentemente disolventes de hidrocarburo alifático o aromático tales como, por ejemplo, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, n-undecano, n-dodecano, benceno, tolueno, xileno, 1,3,5-trimetil benceno (mesitileno), más
 10 preferentemente en el disolvente que corresponde al areno presente en los compuestos de fórmula general (II), (IIa), (III) o (IIIa). La reacción normalmente se lleva a cabo bajo agitación, a temperatura ambiente, o a una temperatura más elevada que temperatura ambiente, por ejemplo hasta aproximadamente el punto de ebullición del disolvente usado o a la temperatura de reflujo de la mezcla obtenida poniendo en contacto los componentes anteriores, durante un período de tiempo que varía de 2 horas a 15 horas, preferentemente a temperatura ambiente durante aproximadamente 15 horas, para provocar la precipitación del componente de catalizador sólido en forma de sólido
 15 granular. La dispersión, o la disolución, del componente de catalizador sólido en el disolvente relativo, obtenido de este modo, se puede usar directamente en el proceso de (co)polimerización de α -olefinas (por ejemplo, de etileno). Alternativamente, el componente de catalizador sólido se puede separar previamente de su dispersión, se puede someter a lavado con un disolvente de hidrocarburo orgánico (por ejemplo, n-pentano, n-hexano, n-heptano) y se seca.

15 Para los fines de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "temperatura ambiente" significa una temperatura que varía de 20 °C a 25 °C.

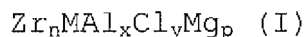
20 De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, dicho componente de catalizador sólido que tiene la fórmula general (I) también puede estar sobre una forma de soporte o en un sólido inerte, que preferentemente tiene una distribución de tamaño de partícula estrecha y controlada. Los sólidos inertes apropiados son los que no modifican las características de la parte catalítica mencionada anteriormente, las relaciones entre los diferentes
 25 elementos presentes, y las características de coordinación específicas de circonio. Los ejemplos de éstos son sólidos inorgánicos tales como óxidos de silicio y aluminio, óxidos mixtos de sílice-alúmina, óxido de titanio, silicatos, silicoaluminatos, zeolitas y productos similares. Los sólidos orgánicos poliméricos también se pueden usar como portador, tal como determinados tipos de poliestireno funcionalizado. Los sólidos preferidos son: sílice, alúmina (en sus diferentes formas), silicoaluminatos amorfos o cristalinos (zeolitas). La cantidad de portador inerte normalmente se escoge para que forme de 50 % en peso a 90 % en peso del componente sólido resultante sobre soporte. Estos componentes sólidos sobre soporte son particularmente apropiados para los procesos de polimerización en fase gas.

30 El portador sólido inerte se puede introducir, en la cantidad deseada de acuerdo con la presente invención, junto con los componentes (A), (B), y, opcionalmente (C) y/o (D) y/o (E) anteriormente mencionados, en disolución o en suspensión, de forma que el componente de catalizador sólido posteriormente precipite sobre la superficie del portador inerte, favoreciendo la distribución homogénea del mismo. Alternativamente, dicho portador se puede impregnar con una disolución de componente de catalizador sólido que tiene fórmula general (I) para inducir la precipitación de dicho componente sólido con una distribución más homogénea sobre el portador inerte.

35 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un catalizador para la (co)polimerización de α -olefinas que comprenden el componente sólido descrito con anterioridad.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un catalizador para la (co)polimerización de α -olefinas que comprende:

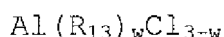
- un componente de catalizador sólido que tiene la fórmula general (I):



40

en la que:

- M representa titanio (Ti), vanadio (V) o una mezcla de los mismos;
- n es un número que varía de 0,01 a 2;
- x es un número que varía de 0,1 a 4;
- y es un número que varía de 5 a 53;
- p es un número que varía de 0 a 15;
- un co-catalizador escogido entre alquilos de aluminio que tienen la fórmula general:



en la que R_{13} representa un grupo alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, preferentemente C_1-C_{18} ; w es 1, 2 o 3.

Los ejemplos específicos de co-catalizadores particularmente apropiados para los fines de la presente invención son: tri-etilaluminio, tri-n-butil-aluminio, tri-iso-butil-aluminio, cloruro de tri-hexil-aluminio, di-etil-aluminio, dicloruro de mono-etil-aluminio, cloruro de di-isobutil-aluminio, dicloruro de iso-butil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio o mezclas de los mismos. Se prefieren particularmente tri-etil-aluminio, tri-n-butil-aluminio, tri-iso-butil-aluminio, tri-hexil-aluminio o mezclas de los mismos. De forma particular, se prefieren tri-etil-aluminio y tri-iso-butil-aluminio.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicho catalizador, la relación molar entre el aluminio presente en el co-catalizador y el titanio y/o vanadio presente en el componente de catalizador que tiene la fórmula general (I), puede variar de 0,5 a 200.

Dicho catalizador se puede obtener de acuerdo con técnicas conocidas. Dicho catalizador se puede obtener, por ejemplo, por medio de contacto del componente de catalizador sólido que tiene fórmula general (I) y el co-catalizador, preferentemente un medio líquido apropiado, normalmente un hidrocarburo, que también consiste en, o puede contener, una o más α -olefinas objeto de (co)polimerización. Dependiendo de las características del proceso de (co)polimerización en el que se va a usar el catalizador de la presente invención, se puede preparar el último por separado y posteriormente se puede introducir en el reactor de polimerización, o se puede preparar in situ, por medio de alimentación de los componentes por separado al reactor. La temperatura a la cual se prepara el catalizador no es particularmente crítica, puede variar dentro de un intervalo amplio y normalmente varía de 0 °C a la temperatura de operación del catalizador en el proceso de (co)polimerización. La formación del catalizador es normalmente casi inmediata a temperatura ambiente, incluso si, en determinados casos, se puede mantener el contacto entre los componentes durante un período que varía de 10 segundos a 30 minutos, dependiendo de la temperatura, antes de comenzar la (co)polimerización.

Opcionalmente, se pueden añadir uno o más aditivos o componentes adicionales al catalizador anteriormente mencionado de acuerdo con la presente invención, para obtener un sistema catalítico apropiado para satisfacer los requisitos prácticos específicos. El sistema de catalizador obtenido de este modo debería considerarse como incluido en el alcance de la presente invención. Los aditivos o componentes que se pueden incluir en la preparación y/o formulación del catalizador de la presente invención son disolventes inertes, tales como, por ejemplo hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, éteres alifáticos o aromáticos, aditivos débilmente coordinados (bases de Lewis) escogidos, por ejemplo, entre olefinas no-polimerizables, éteres, aminas terciarias y alcoholes, agentes de halogenación tales como haluros de silicio, hidrocarburos halogenados, preferentemente clorados, y productos similares, y también todos los otros componentes opcionales normalmente usados en la técnica para la preparación de catalizadores tradicionales para la (co)polimerización tanto de etileno como de otras α -olefinas.

La presente invención también se refiere a un proceso de (co)polimerización de α -olefinas caracterizado por que usa dicho catalizador.

El catalizador de acuerdo con la presente invención se puede usar con resultados excelentes en sustancialmente todos los procesos de (co)polimerización conocidos de α -olefinas, ya sean continuos o por lotes, en una o más etapas, tales como, por ejemplo, procesos a baja presión (0,1 MPa - 1,0 MPa), media presión (1,0 MPa - 10 MPa) o alta presión (10 MPa - 150 MPa), a una temperatura que varía de 20 °C a 300 °C, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte. Se puede usar, de forma apropiada, hidrógeno como regulador de peso molecular.

Dichos procesos se pueden llevar a cabo en disolución o en suspensión en un diluyente líquido que se puede escoger, por ejemplo, entre hidrocarburos saturados alifáticos o cicloalifáticos que tienen de 3 a 12, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono, pero que también pueden ser un monómero, tal como, por ejemplo, en el proceso de copolimerización conocido de etileno y propileno en propileno líquido. La cantidad de catalizador introducida en la mezcla de (co)polimerización se escoge preferentemente de forma que la concentración de titanio y/o vanadio presente en el catalizador varíe de 10^{-4} moles/litro a 10^{-8} moles/litro.

Alternativamente, la (co)polimerización se puede llevar a cabo en fase gas, por ejemplo, en un reactor de lecho fluido, normalmente a presiones que varían de 0,5 MPa a 5 MPa, y a temperaturas que varían de 50 °C a 150 °C, prefiriéndose en este caso que el componente de catalizador sólido que tiene la fórmula general (I) objeto de la presente invención, sea de tipo soportado en un soporte inerte, como se ha descrito con anterioridad.

Las α -olefinas que se pueden usar en los procesos anteriormente mencionados son preferentemente las que contienen de 2 a 20, más preferentemente de 2 a 8, átomos de carbono, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-pent-1-eno, 1-hexeno, 1-octeno, etilen-norborneno, estireno o mezclas de los mismos. De forma particular se prefiere etileno, tanto para la homo- como para la copolimerización, en las que etileno es, en cualquier caso, el monómero que prevalece.

El catalizador objeto de la presente invención también se puede usar con excelentes resultados en la polimerización de etileno para proporcionar polietileno lineal y en la copolimerización de etileno con propileno o con α -olefinas superiores, que preferentemente tienen de 4 a 10 átomos de carbono, para proporcionar copolímeros que tienen diferentes características dependiendo de las condiciones de polimerización específicas y la cantidad y estructura de

la misma α -olefina. Los polietileno lineales se pueden obtener, por ejemplo, con una densidad que varía de 0,880 a 0,940, y con un peso molecular medio que preferentemente varía de 100.000 a 2.000.000. Preferentemente, las α -olefinas usadas como co-monómeros de etileno en la producción de polietileno lineal de densidad baja o media (conocido como ULDPE, VLDPE y LLDPE, dependiendo de la densidad) son 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno.

5 El catalizador objeto de la presente invención también se puede usar de forma apropiada en los procesos de copolimerización de etileno y propileno para proporcionar polímeros elastoméricos saturados que se pueden vulcanizar por medio de peróxidos, extremadamente resistentes al envejecimiento y la degradación, o en la terpolimerización de etileno, propileno y un dieno no conjugado que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, para obtener cauchos vulcanizados de tipo EPDM.

10 Los ejemplos de dienos no conjugados típicamente usados para la preparación de estos copolímeros son 5-etiliden-2-norboreno (ENB), 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno.

El catalizador objeto de la presente invención también se puede usar de forma apropiada en procesos de (co)polimerización de α -olefinas y, en particular, de etileno, en disolución, a alta temperatura. Estos procesos normalmente se llevan a cabo a temperaturas que varían de 130 °C a 300 °C y a una presión que varía de 1 MPa a 25 MPa, que preferentemente varían de 5 MPa a 20 MPa, en presencia de un líquido inerte capaz de mantener el polímero formado en disolución, a la temperatura de proceso. De esta forma, se obtienen una mezcla de reacción homogénea (excepto para el catalizador) y fácilmente controlable y un proceso flexible, que permite tiempos de residencia cortos y productividades elevadas. Los líquidos preferidos tanto por sus características de solvatación de las poliolefinas como por su toxicidad relativamente baja, son hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono tales como, por ejemplo, heptano, decano, ciclohexano, decalina. Posteriormente, el polímero se separa por medio de precipitación o desvolatilización del disolvente. Para información general sobre los procesos conocidos de este tipo, se debe hacer referencia, entre las numerosas publicaciones disponibles, a Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering", 2ª edición (1986), Vol. 6, páginas 471-472, John Wiley & Sons Ed.

25 Como las poliolefinas, especialmente sin son semi-cristalinas, tienen escasa solubilidad en disolventes, el uso de temperaturas relativamente elevadas, que preferentemente varían de 150 a 230 °C, es crítico a la hora de llevar a cabo estos procesos. Los procesos se llevan a cabo en reactores adiabáticos o isotermos, dependiendo de la tecnología usada. Se sabe, no obstante, que en los procesos de (co)polimerización a dichas temperaturas elevadas, el peso molecular medio del polímero obtenido disminuye de forma significativa, lo cual conduce a niveles de "Índice de Flujo en Masa Fundida" (MFI) que son tan elevados que resultan inaceptables para los procesos de transformación normales. Normalmente, los catalizadores usados en los procesos de disolución se basan en vanadio, no son capaces, no obstante, de producir poliolefinas que tengan pesos moleculares satisfactorios en una amplia gama de aplicaciones, y esto limita la difusión del presente proceso, a pesar de las ventajas anteriormente mencionadas. Además, existe margen para mejorar más la actividad de estos catalizadores. Se ha demostrado que los catalizadores de Ziegler-Natta conocidos basados en titanio, normalmente usados en los procesos en suspensión, por otra parte, son menos apropiados que los anteriores, cuando se usan a temperaturas elevadas, produciendo polietilenos con pesos moleculares particularmente bajos, inapropiados para la mayoría de las aplicaciones normales.

40 El catalizador de acuerdo con la presente invención permite la obtención, de forma inesperada, de pesos moleculares medios elevados de los polímeros de etileno y copolímeros, también operando a las temperaturas elevadas anteriormente mencionadas, obteniéndose valores de "Índice de Flujo en Masa Fundida" (MFI) mucho más bajos (incluso un orden de magnitud) con respecto a los catalizadores tradicionales usados en las mismas condiciones de proceso.

45 El areno de circonio que tiene la fórmula general (II) o (IIa) se puede obtener por medio de procesos conocidos en la técnica como se describe, por ejemplo, por parte de Troyanov et al. en "Synthesis of arene Ti y Zr complexes and their reactivity towards air: crystal structure of $[(C_6H_3Me_3)_2Zr(AlCl_4)](Al_2Cl_7)$ y $TiCl_3(OPh)$ ", Journal of Organometallic Chemistry (1995), Vol. 494, C4-C7; o en "The synthesis and crystal structure of the π -benzenecirconium (III) bromoaluminate complex $\{(\mu^2-Br)_3[(\eta-C_6H_6)Zr(\mu^2-Br)_2-AlBr_2]_2\}(Al_2Br_7) \cdot 2,5C_6H_6$ and the π -benzene-zirconium (II) iodoaluminate complex $[(\eta-C_6H_6)_2Zr(\mu^2-I)_2AlI_2](Al_3I_{10}) \cdot 0,5C_6H_6$ ", Organometallic Chemistry in the USSR (1989), Vol. 2(6), páginas 732-736; o en "The synthesis and crystal structure of the π -mesitylencirconium (II) bromide complexes $[(\eta^6-C_6H_3Me_3)_2Zr(\mu-Br)_2-AlBr_2](Al_2Br_7)$ and $[(\eta^6-C_6H_3Me_3)_2Zr(\mu-Br)_2AlBr_2](Al_3OBr_8)$ ", Organometallic Chemistry in the USSR (1992), Vol. 5(5), páginas 527-530; "Arene Complexes of Titanium and Zirconium in Low Oxidation States: Crystal Structures of $\beta-(\eta^6-C_6H_6)Ti(AlI_4)_2$, $[\eta^6-(C_6Me_6)_3Zr_3Br_6](Al_2OBr_8)(Al_2Br_7) \cdot (C_6H_6)$, $[\eta^6-C_6H_3Me_3)_3Zr_3Br_6](Al_3OBr_8)_3$, y $[(\eta^6-C_6H_6)_2Zr(AlBr_4)](Al_2Br_7) \cdot 2(C_6H_6)$ ", Russian Journal of Coordination Chemistry (1997), Vol. 23, N.º 12, páginas 836-843.

55 Dicho areno de circonio que tiene la fórmula general (II) o (IIa) se puede obtener, por ejemplo, poniendo en contacto los siguientes componentes, en las condiciones de reacción: aluminio metal, tricloruro de aluminio, tetracloruro de circonio y el areno escogido. Al final de la reacción se obtiene un sistema bifásico (materia prima de reacción) que se puede filtrar para eliminar el metal de aluminio, inalterado y en exceso, obteniéndose una disolución a partir de la

cual se separa dicho areno de circonio, en forma de un sólido, por ejemplo, mediante precipitación en un disolvente de hidrocarburo, preferentemente alifático (por ejemplo, n-heptano).

5 Para los fines de la presente invención y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "al menos un areno de circonio que tiene la fórmula (II) o (IIa)" significa que es posible usar bien un areno de circonio en forma sólida, o el sistema bifásico (materia prima de reacción) obtenido en el proceso de preparación de dicho areno de circonio que tiene la fórmula general (II) o (IIa), que se puede filtrar para eliminar el exceso de metal de aluminio, o se puede no filtrar, que contiene el areno de circonio que tiene la fórmula general (II) o (IIa).

Debería apreciarse que el areno de circonio que tiene la fórmula general:

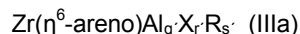


10 no se ha descrito en la técnica.

Otro objetivo de la presente invención por tanto se refiere a un areno de circonio que tiene la fórmula



En otro aspecto, la presente invención se refiere a un alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa):

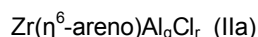
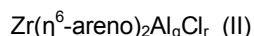


en la que:

- areno representa un benceno, o un benceno sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C₁-C₆ lineales o ramificados, o mezclas de los mismos;
- 20 - X representa un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro;
- R representa un grupo alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado;
- q' es un número que varía de 2 a 6, preferentemente 3 en el caso de alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III), 2 en el caso de alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (IIIa);
- 25 - r' es un número que varía de 2 a 20, preferentemente 9 en el caso de alquil-areno de circonio que tiene fórmula general (III), 6 en el caso de alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (IIIa);
- s' es un número que varía de 2 a 6, preferentemente 2.

En una realización adicional, la presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de un alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa), que comprende poner en contacto los siguientes componentes:

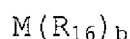
30 (i) al menos un areno de circonio que tiene la fórmula general (II) o (IIa):



en la que:

- 35 - areno representa un benceno, o un benceno sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C₁-C₆ lineales o ramificados, o mezclas de los mismos;
- X representa un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente cloro;
- q es un número que varía de 2 a 6, preferentemente 3 en el caso de areno de circonio que tiene la fórmula general (II), 2 en el caso de areno de circonio que tiene la fórmula general (IIa);
- 40 - r es un número que varía de 8 a 20, preferentemente 11 en el caso de areno de circonio que tiene fórmula general (II), 8 en el caso de areno de circonio que tiene la fórmula general (IIa);

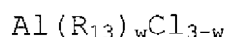
(ii) alquilos metálicos que tienen la fórmula



en la que M representa aluminio, magnesio, cinc, litio; R_{16} representa un grupo alquilo C_1 - C_{12} lineal o ramificado, preferentemente C_1 - C_{10} ;

5 b es 1, 2 o 3;

- cloruros de alquilo aluminio que tienen la fórmula general:



en la que R_{13} representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, preferentemente C_1 - C_{18} ; w es 1 o 2.

10 Los ejemplos específicos de alquilos metálicos particularmente útiles para los fines del proceso anteriormente mencionado son: n-butil litio, sec-butil litio, t-butil litio, n-pentil litio, tri-etil aluminio, tri-isobutil aluminio, tri-octil aluminio, butil-octil-magnesio, dibutil-magnesio, butil-hexil-magnesio o mezclas de los mismos.

15 Los ejemplos específicos de cloruros de alquil aluminio particularmente útiles para los fines del proceso anteriormente mencionado son: cloruro de di-etil-aluminio, dicloruro de mono-etil-aluminio, cloruro de di-metil-aluminio, cloruro de di-isobutil-aluminio, dicloruro de iso-butyl-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio o mezclas de los mismos.

20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente orgánico, preferentemente un disolvente de hidrocarburo alifático o aromático tal como, por ejemplo, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, n-undecano, n-dodecano, benceno, tolueno, xileno, 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno). La reacción normalmente se lleva a cabo bajo agitación, a temperatura ambiente, o a una temperatura mayor que temperatura ambiente, por ejemplo hasta aproximadamente el punto de ebullición del disolvente usado o a la temperatura de reflujo de la mezcla obtenida poniendo en contacto los componentes, durante un tiempo que varía de 2 horas a 24 horas, preferentemente a temperatura ambiente durante 24 horas, o a la temperatura de reflujo de dicha mezcla durante un tiempo que varía de 2 horas a 6 horas, para provocar la precipitación del alquil-areno de circonio en forma de un sólido granular o se puede obtener una disolución que comprende dicho alquil-areno de circonio.

25 Para los fines de la presente invención y las siguientes reivindicaciones, la expresión "al menos un alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa)" significa que se puede usar bien un alquil-areno de circonio en forma sólida, o la disolución (materia prima de reacción) obtenida en el proceso de preparación de dicho alquil areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa), que se puede filtrar para eliminar el exceso de metal de aluminio, o se puede no filtrar, conteniendo dicho alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa).

30 Algunos ejemplos ilustrativos se proporcionan a continuación para una mejor comprensión de la presente invención.

Ejemplos

Reactivos y materiales

35 Los reactivos y materiales usados en los siguientes ejemplos de la invención de listan a continuación junto con sus pre-tratamientos opcionales y su fabricante:

- tetracloruro de circonio ($ZrCl_4$) (Aldrich, 99,9 %): usado como tal;
- tricloruro de aluminio anhidro ($AlCl_3$) (Fluka): usado como tal;
- benceno (Aldrich): puro, ≥ 99 %, destilado sobre sodio (Na) en atmósfera inerte;
- mesitileno (Aldrich): puro, ≥ 99 %, destilado sobre sodio (Na) en atmósfera inerte;
- 40 - tolueno (Aldrich): puro, ≥ 99 %, destilado sobre hidruro de litio anhidro ($LiAlH_4$) en atmósfera inerte;
- metal de aluminio (Carlo Ebra RPE): polvo, usado como tal;
- tri-octil aluminio [$Al(octil)_3$] (Aldrich): usado como tal;
- tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) (Fluka): puro, ≥ 99 %, destilado en atmósfera inerte;

- tetracloruro de vanadio (VCl_4) (Fluka): puro, $\geq 99\%$, usado como tal;
- cloruro de magnesio anhidro ($MgCl_2$) (Cezus-Areva): $> 99\%$, calidad T.202, usado como tal;
- 5 - complejo de cloruro de magnesio-tetrahidrofurano [$MgCl_2 (THF)_2$], preparado de acuerdo con la descripción de Ochedzan-Siodlak et al., en "Magnesium chloride modified with organoaluminium compounds as a support of the zirconocene catalyst for ethylene polymerization", European Polymer Journal (2004), Vol. 40, páginas 839-846.
- complejo de cloruro de magnesio-1,2-dimetoxietano [$MgCl_2 (DME)_2$], preparado de acuerdo con la descripción de Neumeller et al., en "Crystal structure of $MgCl_2(1,2\text{-dimethoxyethane})_2$ ", Zeitschrift für Naturforschung. B (1993), Vol. 48, N°. 8, páginas 1151-1153;
- butil-octil magnesio [$(n-C_4H_9)_{1,5}(n-(C_8H_{17}))_{0,5}Mg$] (Chemtura): usado como tal;
- 10 - n-decano: puro, $\geq 95\%$, (Synthesis - Parma), tratado sobre tamices moleculares de 4 angstrom y 10 angstrom, de Grace Davison;
- n-heptano (Carlo Erba, RPE): anhidrido por medio de destilación sobre sodio (Na) en atmósfera inerte;
- n-pentano (Carlo Erba, RPE): anhidrido por medio de destilación sobre sodio (Na) en atmósfera inerte;
- n-hexano (Carlo Erba, RPE): anhidrido por medio de destilación sobre sodio (Na) en atmósfera inerte;
- 15 - cloruro de terc-butilo (Acros): usado como tal;
- tri-isobutil aluminio (TIBAL) (Chemtura): usado como tal;
- etileno: Rivoira Grade 3,5, pureza $\geq 99,95\%$;
- 1-hexeno: 95 %, Aldrich, destilado sobre hidruro de calcio;
- cloruro de di-etil-aluminio (DEAC) (Chemtura, pure): usado como tal;
- 20 - 2,3-diclorobutano (Acros): usado como tal;
- metanol (Acros): acidificado por medio de adición de una disolución acuosa de ácido clorhídrico (HCl) a 37 %;
- tetrahidrofurano (THF) (Carlo ERBA, RPE): anhidrido por medio de destilación sobre hidruro de litio y aluminio ($LiAlH_4$) en atmósfera inerte.

Se usaron los métodos de análisis y caracterización listados a continuación.

25 Análisis Elemental

a) Determinación de Mg, Al, Zr, Ti y V

Para la determinación de la cantidad en peso de los metales Mg, Al, Zr, Ti y V, en los componentes de catalizador sólido objeto de la presente invención, se colocó una alícuota pesada de forma exacta, operando en un caja seca bajo flujo de nitrógeno, de aproximadamente 30 mg - 50 mg de muestra, en un crisol de platino a aproximadamente 30 ml, junto con una mezcla de 1 ml de ácido fluorhídrico (HF) a 40 %, 0,25 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 96 % y 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) a 70 %. Posteriormente, se calentó el crisol sobre una placa, aumentando la temperatura hasta la aparición de vapores sulfúricos (aproximadamente 200 °C). La mezcla obtenida de este modo se enfrió hasta temperatura ambiente, se añadió 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 70 % y se calentó la mezcla hasta la aparición de vapores. Tras repetir la secuencia anterior dos veces más, se obtuvo una disolución limpia y casi incolora. Posteriormente, se añadió en frío 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) y aproximadamente 15 ml de agua y posteriormente se calentó la mezcla a 80 °C, durante aproximadamente 30 minutos. La muestra preparada de este modo se diluyó con agua que tenía una pureza MilliQ hasta un peso de aproximadamente 50 g, pesada de forma exacta, para obtener una disolución sobre la cual se llevó a cabo la determinación analítica e instrumental usando un espectrómetro ICP-OES (plasma con detección óptica) Thermo Optek IRIS Advantage Duo, por comparación con disoluciones a concentración conocida. Para ello, se preparó una curva de calibración para cada analito, dentro del intervalo de 0-10 ppm, midiendo las disoluciones que tenían una concentración conocida obtenida por medio de dilución en peso de las disoluciones certificadas.

La disolución de la muestra preparada como se ha descrito anteriormente se diluyó de nuevo en peso para obtener concentraciones próximas a las usadas como referencia, antes de llevar a cabo el análisis espectrofotométrico. Todas las muestras se prepararon por duplicado. Los resultados fueron considerados aceptables si los datos individuales de los ensayos por duplicado no diferían en más de 2 % relativo con respecto a su valor medio.

b) Determinación de cloro

5 Para dicha finalidad, se pesaron exactamente muestras de los componentes de catalizador sólido objetivo de la presente invención, aproximadamente 30 mg – 50 mg, en vidrios de 100 ml en una caja seca bajo corriente de nitrógeno. Se añadieron 2 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y se añadieron 50 ml de agua MilliQ, fuera de la caja seca. Se llevó hasta el punto de ebullición en una placa, bajo agitación magnética, durante aproximadamente 30 minutos. Se dejó enfriar, se añadió H_2SO_4 diluido 1/5 hasta que la reacción se volvió ácida y se sometió la mezcla a valoración con nitrato de plata (AgNO_3) 0,1 N con un dispositivo de valoración potenciométrico.

Espectroscopia UV-Vis

10 Se llevó a cabo el análisis UV-Vis usando un espectrofotómetro de doble haz Perkin Elmer A-19, con barrido dentro del intervalo de 300 nm a 850 nm y resolución a 0,5 nm. Para dicha finalidad, se disolvieron muestras de los componentes de catalizador sólido objeto de la presente invención, en el disolvente apropiado a la concentración molar deseada, se colocaron en una cubeta de cuarzo Suprasil, se llenaron y se taparon operando en una atmósfera estrictamente inerte (caja seca en atmósfera de argón), y se analizaron en reflectancia difusa por medio de una esfera integradora. Las disoluciones objeto de examen (aproximadamente 3 ml) se introdujeron con una técnica de Schlenk, en atmósfera de nitrógeno o argón hidrificado, en células con un recorrido óptico de 1 cm, específicamente modificadas con una válvula de flujo rotatorio, para permitir la carga de la disolución en una atmósfera inerte y también para garantizar un mejor sellado y, por consiguiente, minimizar el fenómeno de degradación por medio de oxidación y/o hidrólisis.

Caracterización de los polímeros y copolímeros

20 El contenido de las unidades monoméricas que proceden de 1-hexeno en los copolímeros de etileno-1-hexeno se determinó de acuerdo con la técnica convencional ASTM C6645-01.

25 Se determinó el Índice de Flujo en Masa Fundida (MFI), correlacionado con el peso molecular medio expresado en peso del polímero, de acuerdo con la técnica convencional ASTM D1238-10. Las siguientes tablas indican el Índice de Flujo en Masa Fundida (MFI) medido con un peso de 2,16 kg a 190 °C, expresado como gramos de polímero fundido en 10 minutos (g/10 minutos).

Se determinó la densidad (g/cm^3) de acuerdo con la técnica convencional ASTM D2839-10.

Ejemplo 1

Síntesis de $\text{Zr}(\eta^6\text{-benceno})_2(\text{Al}_3\text{Cl}_{11})$

30 Se trató una suspensión de aluminio en forma de polvo (5,06 g, 187,5 moles) en benceno (430 ml) con AlCl_3 recién sublimado (8,60 g, 64,5 moles) y ZrCl_4 (7,16 g, 30,7 moles). Se dejó la mezcla a temperatura de reflujo (120 °C) durante 24 horas. Con el paso del tiempo, la suspensión cambió ligeramente de color, desde amarillo a rosa y finalmente se volvió de un color púrpura oscuro. Se filtró la suspensión con calor, sobre un filtro G3, y se separó el sólido (4,3 g). A partir de análisis elemental por ICP, se demostró que dicho sólido tenía el siguiente contenido de metales (% en peso): Al 82,4 %, Zr 2,6 %, mientras que el contenido de Cl, determinado por medio de valoración potenciométrica, fue igual a 8,9 %. Tras la separación del sólido, se redujo el volumen de la disolución hasta aproximadamente 100 ml por medio de evaporación del disolvente a vacío. Se añadieron 150 ml de n-heptano anhidro al residuo y se dejó la mezcla bajo agitación intensa durante aproximadamente 1 hora y posteriormente se colocó en un frigorífico a aproximadamente 4 °C, durante 24 horas. El sólido precipitado oscuro se recuperó por medio de filtración rápida de la suspensión fría, se lavó con benceno y se secó a vacío obteniéndose 10,5 g. A partir del análisis elemental por medio de ICP, se demostró que dicho sólido tenía el siguiente contenido en metales (% en peso): Zr 11,7 %, Al 12,8 %, mientras que el contenido de Cl, determinado por medio de valoración potenciométrica, fue igual a 55 %.

45 El 20,5 % restante en peso del sólido anterior consistió sustancialmente en un residuo orgánico y una parte mínima (< 0,5 % en peso) de impurezas, cuya naturaleza no se determinó de forma adicional, ya sea en el presente ejemplo o en ejemplos posteriores.

El análisis UV-Vis (benceno) reveló las siguientes tres bandas: a 366 nm (débil), a 416 nm (intensa) a 492 nm (débil).

Ejemplo 2

Síntesis de $\text{Zr}(\text{benceno})\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{n-octilo})_2$ y aislamiento del componente sólido

50 Se calentó una suspensión de ZrCl_4 (527 mg, 2,26 moles), Al (92,0 mg, 3,41 moles), AlCl_3 (905 mg, 6,79 moles) en una mezcla de benceno/mesitileno (40/10 ml) a temperatura de reflujo durante 3 horas. Se trató el sistema con $\text{Al}(\text{octilo})_3$ (10,0 ml de disolución en n-hexano a 25 % peso/peso, 4,78 moles). La solución obtenida se filtró en un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. Se redujo el volumen de disolvente por medio de

- 5 evaporación a presión reducida y se añadieron 20 ml de n-pentano frío. Se dejó la suspensión en agitación durante 60 horas a aproximadamente 10 °C, posteriormente se retiró el disolvente por medio de evaporación a vacío. La adición de n-pentano frío se repitió una segunda vez y, tras la filtración del precipitado obtenido, se aislaron 640 mg (43 %) de un sólido marrón oscuro. El análisis elemental, la determinación de cloro, carbono e hidrógeno llevados a cabo sobre un sólido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $C_{22}H_{40}ZrAl_2Cl_6$.
- La determinación de carbono e hidrógeno se llevó a cabo por medio de un analizador automático Carlo Erba Mod. 1106.
- El análisis UV-Vis (dicloroetano) proporcionó el siguiente resultado: banda débil a 524 nm.
- 10 El sólido también se caracterizó por medio de un espectro IR (nujol) que mostró las siguientes bandas: 3083 m, 1525 m, 1324 m, 1157 m, 999 vw, 884 m, 880 vw, 788 m, 706 m, 674 w, 550 m, 507 w, 494 w, 438 m, 386 m, 320 w.
- Ejemplo 3
- Preparación de una disolución que contiene $Zr(\text{mesitileno})Al_2Cl_6(n\text{-octilo})_2$
- 15 Se calentó una suspensión de $ZrCl_4$ (527 mg, 2,26 moles), Al (92,0 mg, 3,41 moles), $AlCl_3$ (905 mg, 6,79 moles) en mesitileno (40 ml), a temperatura de reflujo durante 3 horas. Se trató el sistema con $Al(\text{octilo})_3$ (10,0 ml de disolución de n-hexano a 25 % en peso/peso, 4,78 moles). Se filtró la disolución obtenida sobre un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. Tras la filtración, se puede usar la disolución obtenida (producto de materia prima de reacción) como tal en la preparación del componente de catalizador sólido objeto de la presente invención.
- El análisis UV-Vis (benceno/mesitileno: 4/1) proporcionó el siguiente resultado: dos bandas intensas a 370 nm y 540 nm.
- 20 Ejemplo 4
- Reacción entre $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ obtenido en el Ejemplo 1 y $TiCl_4$ en una relación molar 1:1 (SYNZrTi1)
- 25 Se trató una disolución de $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ (0,99 moles) obtenida como se descrito en el Ejemplo 1 en 30 ml de benceno, con $TiCl_4$ (0,99 moles): se apreció la formación rápida de un sólido marrón. Trascorridas 3 horas de agitación a temperatura ambiente y 30 minutos a 60 °C, se filtró la suspensión, se lavó el sólido con benceno y se secó a vacío a temperatura ambiente obteniéndose 0,5 g de un sólido. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $Zr_{1,38}TiAl_{0,75}Cl_{10,7}$ (SYNZrTi1).
- Ejemplo 5
- Reacción entre $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ obtenido en el Ejemplo 1 y $TiCl_4$ en una relación molar 1:2 (SYNZrTi2)
- 30 Se trató una disolución de $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ obtenida como se describe en el Ejemplo 1 (1,10 moles) en 30 ml de benceno, con $TiCl_4$ (2,21 moles): se apreció la formación rápida de un sólido marrón. Trascorridas 3 horas de agitación a temperatura ambiente y 30 minutos a 60 °C, se filtró la suspensión, se lavó el sólido con benceno y se secó a vacío a temperatura ambiente obteniéndose 0,89 g de un sólido. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales:
- 35 $Zr_{0,55}Ti_1Al_{1,21}Cl_9$ (SYNZrTi2).
- Ejemplo 6
- Reacción entre $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ obtenido en el Ejemplo 1 y VCl_4 en una relación molar 1:1
- 40 Se trató una disolución de $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ obtenida como se describe en el Ejemplo 1 (1,20 moles) en 30 ml de benceno, con VCl_4 (1,20 moles). Se dejó la suspensión bajo agitación a temperatura ambiente durante 15 horas y se calentó a temperatura de reflujo durante 5 horas. Se filtró el sólido obtenido y se secó a temperatura ambiente a presión reducida obteniéndose 0,82 g de un sólido. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $ZrVA_{1,3,1}Cl_{13,9}$.
- Ejemplo 7
- 45 Reacción entre $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ obtenido en el Ejemplo 1 y $TiCl_4$ (relación molar Ti/Zr = 2:1) en presencia de $MgCl_2$ (relación molar Mg/Ti = 5) a 98 °C (SYNZrTi3)
- 50 Se añadió lentamente gota a gota una disolución de $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ obtenida como se describe en el Ejemplo 1 (0,98 moles) en 30 ml de benceno, en una suspensión de $TiCl_4$ (1,96 moles) en n-heptano (90 ml) a la cual se añadió $MgCl_2$ (9,8 moles). Se calentó la suspensión a temperatura de reflujo durante 6 horas obteniéndose un sólido marrón que se recuperó por medio de filtración, se lavó con n-heptano y se secó a vacío a temperatura ambiente. Se obtuvieron 1,7 g de un sólido. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre

el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $Ti_1Zr_{0,58}Al_{1,5}Mg_{4,8}Cl_{19}$ (SYNZrTi3).

Ejemplo 8

Reacción entre $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ obtenido en el Ejemplo 1 y $TiCl_4$ (relación molar Ti/Zr = 1:1) en presencia de $MgCl_2(THF)_2$ (relación molar Mg/Ti = 10), cloruro de t-butilo a 98 °C (SYNZrTi4)

- 5 Se añadió lentamente gota a gota una disolución de $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ obtenida como se describe en el Ejemplo 1 (2,79 moles) en 30 ml de benceno, en una suspensión de $TiCl_4$ (2,79 moles) en n-heptano (100 ml) a la cual se añadió $MgCl_2(THF)_2$ (27,9 moles). Tras dejar la suspensión en agitación durante 1 hora, se añadió una disolución de cloruro de terc-butilo (16,8 moles). Se calentó la suspensión a temperatura de reflujo durante 6 horas obteniéndose un sólido marrón que se recuperó por medio de filtración, se lavó con n-heptano y se secó a vacío a temperatura ambiente. Se obtuvieron 3,6 g de un sólido. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $Ti_1Zr_1Al_{3,1}Mg_9Cl_{27}$ (SYNZrTi4).

Ejemplo 9

- 15 Reacción entre $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ obtenido en el Ejemplo 1 y $TiCl_4$ (relación molar Ti/Zr = 3:1) en presencia de $(n-C_4H_9)_{1,5}(n-C_8H_{17})_{0,5}Mg$ (relación molar Mg/Ti = 1) y 2,3-diclorobutano a 60 °C (SYNZrTi5)

- 20 Se añadió una disolución en n-heptano (20 % en peso/peso) de $(n-C_5H_9)_{1,5}(n-C_8H_{17})_{0,5}Mg$ (2,3 moles) a una disolución de $Zr(\eta^6\text{-benceno})_2(Al_3Cl_{11})$ obtenida como se describe en el Ejemplo 1 (2,3 moles) en 30 ml de benceno, y se añadió lentamente gota a gota una disolución de $TiCl_4$ (6,9 moles) en n-heptano (35 ml). Tras dejar la suspensión en agitación durante 30 minutos, se añadió una disolución de 2,3-diclorobutano (2,3 moles). La suspensión se calentó posteriormente a 60 °C durante 1 hora obteniéndose un sólido marrón que se recuperó por medio de filtración, se lavó con n-heptano y se secó a vacío a temperatura ambiente. Se obtuvieron 2,1 g de un sólido. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $Ti_1Zr_{0,4}Al_{0,6}Mg_{0,4}Cl_7$ (SYNZrTi5).

Ejemplo 10

- 25 Reacción entre una disolución que contiene $Zr(\text{mesitileno})-Al_2Cl_6(n\text{-octilo})_2$ y $TiCl_4$ (relación molar Ti/Zr = 2) (SYNZrTi6)

- 30 Se calentó una suspensión de $ZrCl_4$ (323 mg, 1,39 mmoles), Al (56 mg, 2,08 mmoles), $AlCl_3$ (555 mg, 4,16 mmoles) en mesitileno (40 ml), hasta 160 °C, durante 3 horas. El sistema se trató con $Al(\text{octilo})_3$ (5,1 ml de una disolución en n-hexano a 25 % peso/peso, 2,60 moles). La disolución obtenida se filtró sobre un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso y posteriormente se trató gota a gota con $TiCl_4$ (0,38 ml, 2,81 mmoles) en una disolución de n-heptano (20 ml). Al final de la destilación, se dejó la suspensión marrón en agitación, a temperatura ambiente, durante 15 horas obteniéndose 1,01 g de un sólido marrón. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones elementales: $Ti_1Zr_{0,5}Al_2Cl_{14}$ (SYNZrTi6).

- 35 Ejemplo 11

Reacción entre una disolución que contiene $Zr(\text{mesitileno})-Al_2Cl_6(n\text{-octilo})_2$ y $TiCl_4$ (relación molar Ti/Zr = 1,3) en presencia de $MgCl_2(THF)_2$ (relación molar Mg/Ti = 3,4) a temperatura ambiente (SYNZrTi7)

- 40 Se calentó una suspensión de $ZrCl_4$ (380 mg, 1,63 mmoles), Al (66 mg, 2,45 mmoles), $AlCl_3$ (652 mg, 4,89 mmoles) en mesitileno (40 ml), hasta 160 °C, durante 3 horas. El sistema se trató con $Al(\text{octilo})_3$ (5,1 ml de una disolución en n-hexano a 25 % peso/peso, 2,44 moles). La disolución obtenida se filtró sobre un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. Tras el tratamiento con $MgCl_2(THF)_2$ sólido (2,82 g, 11,8 mmoles), se trató la suspensión resultante gota a gota con $TiCl_4$ (0,38 ml, 3,47 mmoles) en una disolución de n-heptano (20 ml). Al final de la adición, se dejó la suspensión en agitación, a temperatura ambiente, durante 15 horas obteniéndose 3,82 g de un sólido de color grisáceo-verde. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $Ti_1Zr_{0,5}Al_{0,7}Mg_{4,14}Cl_{14,7}$ (SYNZrTi7).

Ejemplo 12

Reacción entre una disolución que contiene $Zr(\text{mesitileno})-Al_2Cl_6(n\text{-octilo})_2$ y $TiCl_4$ (relación molar Ti/Zr = 2) en presencia de $MgCl_2(THF)_2$ (relación molar Mg/Ti = 3) a 120 °C (SYNZrTi8)

- 50 Se calentó una suspensión de $ZrCl_4$ (223 mg, 0,96 mmoles), Al (39,0 mg, 1,44 mmoles), $AlCl_3$ (383 mg, 2,87 mmoles) en mesitileno (40 ml), hasta 160 °C, durante 3 horas. El sistema se trató con $Al(\text{octilo})_3$ (3,0 ml de una disolución en n-hexano a 25 % peso/peso, 1,43 moles). La disolución obtenida se filtró sobre un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. Tras el tratamiento con $MgCl_2(THF)_2$ sólido (1,48 g, 6,18 mmoles), se trató la suspensión resultante gota a gota con $TiCl_4$ (0,22 ml, 2,01 mmoles) en una disolución de n-heptano (20 ml). Al

final de la adición, se dejó la suspensión en agitación a 120 °C, durante 8 horas obteniéndose 4,50 g de un sólido de color gris. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $Ti_1Zr_{0,5}Mg_4Al_1Cl_{10}$ (SYNZrTi8).

Ejemplo 13

- 5 Reacción entre una disolución que contiene Zr(mesitileno)- $Al_2Cl_6(n\text{-octilo})_x$ y $TiCl_4$ (relación molar Ti/Zr = 1) en presencia de $MgCl_2(DME)_2$ (relación molar Mg/Ti = 9) y 2,3-diclorobutano (DCB/Zr = 40) a 120 °C (SYNZrTi9)

Se calentó una suspensión de $ZrCl_4$ (229 mg, 0,983 mmoles), Al (40 mg, 1,48 mmoles), $AlCl_3$ (400 mg, 3,00 mmoles) en mesitileno (40 ml), hasta 160 °C, durante 3 horas. El sistema se trató con $Al(octilo)_3$ (3,1 ml de una disolución en -hexano a 25 % peso/peso, 1,48 moles). La disolución obtenida se filtró sobre un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. Tras el tratamiento con $MgCl_2(DME)_2$ sólido (5,01 g, 18,2 mmoles), se trató la suspensión resultante gota a gota, por orden, con $TiCl_4$ (0,22 ml, 2,01 mmoles) en una disolución de n-heptano (10,0 ml) y 2,3-diclorobutano (4,5 ml, 39,3 mmoles). Al final de la adición, se dejó la suspensión en agitación a 120 °C, durante 15 horas obteniéndose 4,25 g de un sólido de color gris que tenía un aspecto homogéneo. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $Ti_1Zr_{0,3}Mg_{7,7}Al_{1,9}Cl_{20,5}$ (SYNZrTi9).

Ejemplo 14

Reacción entre una disolución que contiene Zr(mesitileno)- $Al_2Cl_6(n\text{-octilo})_2$ y $TiCl_4$ (relación molar Ti/Zr = 1) en presencia de $MgCl_2(THF)_2$ (relación molar Mg/Ti = 10) y 2,3-diclorobutano (DCB/Zr = 20) a 120 °C (SYNZrTi10)

20 Se calentó una suspensión de $ZrCl_4$ (396 mg, 1,70 mmoles), Al (69,0 mg, 2,56 mmoles), $AlCl_3$ (680 mg, 5,10 mmoles) en mesitileno (40 ml), hasta 160 °C, durante 3 horas. El sistema se trató con $Al(octilo)_3$ (7,1 ml de una disolución en -hexano a 25 % peso/peso, 3,40 moles). La disolución obtenida se filtró sobre un septo poroso para eliminar el metal de aluminio en exceso. Tras el tratamiento con $MgCl_2(THF)_2$ (4,06 g, 16,9 mmoles), se trató la suspensión resultante gota a gota, por orden, con $TiCl_4$ (0,19 ml, 1,70 mmoles) en una disolución de n-heptano (10,0 ml) y 2,3-diclorobutano (4,0 ml, 34,9 mmoles). Al final de la adición, se dejó la suspensión en agitación a 120 °C, durante 15 horas obteniéndose 3,74 g de un sólido de color gris que tenía un aspecto homogéneo. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $Ti_1Zr_1Mg_{11,4}Al_{1,6}Cl_{32,3}$ (SYNZrTi10).

Ejemplo 15

- 30 Reacción de componente de catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 10 con $MgCl_2(THF)_2$ (relación molar Mg/Ti = 10) en n-heptano a temperatura de reflujo (SYNZrTi11)

35 Se trató una suspensión de $MgCl_2(THF)_2$ (1,48 g, 6,18 mmoles) en n-heptano (50 ml) con una muestra del componente de catalizador sólido obtenido como se describe en el Ejemplo 10, que tiene un contenido de titanio igual a 10,0 % (30,5 mg de Ti, 0,637 mmoles). Se calentó la suspensión a la temperatura de reflujo del disolvente, durante 15 horas, obteniéndose 1,10 g de un sólido gris que tenía un aspecto homogéneo. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $Ti_1Zr_1Mg_{10,6}Al_{1,2}Cl_{26}$ (SYNZrTi11).

Ejemplo 16

Ensayos de co-polimerización con los componentes de catalizador sólido SYNZrTi1 - ZYNZrTi5

40 Se llevaron a cabo los ensayos presentados en la Tabla 1 (Ensayos 1-2), Tabla 2 (Ensayos 3-4) y Tabla 3 (Ensayos 5-9) en un autoclave de acero de Büchi que tenía un volumen de 300 ml, equipado con un agitador con impulsor y camisa doble para el calentamiento con termostato. Se ejerció un lavado con nitrógeno a vacío en el autoclave al menos tres veces y se dejó dicho autoclave a vacío a 100 °C - 110 °C, durante una duración total de aproximadamente 2 horas. Posteriormente, se enfrió el autoclave a 40 °C y se introdujo una disolución que contenía 140 ml de n-heptano (130 ml de n-heptano y 10 ml de 1-hexeno, en el caso de la copolimerización) y 0,2 ml (0,75 mmoles) de TIBAL como co-catalizador, mediante sifonado a través de una válvula. Se llevó la temperatura del interior del autoclave hasta 65 °C y en ese punto, se introdujo, de nuevo mediante sifonado, una disolución que contenía 10 ml de n-heptano, 0,2 ml (0,75 mmoles) de TIBAL (disolución en tolueno a 25 % en peso/peso) y el componente de catalizador sólido (SYNZrTi1 - SYNZrTi5) (Ti = 0,015 mmoles) (relación molar Al/Ti = 100). Posteriormente, se presurizó el autoclave con etileno (0,6 MPa), se calentó hasta 80 °C, y se dejó que toda la mezcla experimentase polimerización a 80 °C, durante 10 minutos, en un flujo continuo de etileno. Posteriormente, se cerró la alimentación de etileno, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente, se purgaron los gases residuales y se descargó y vertió la suspensión presente en el autoclave en el interior de etanol. Se recuperó el polímero por medio de filtración y se secó a vacío, a 60 °C, durante unas pocas horas.

Ejemplo 17

Ensayos de polimerización con los componentes de catalizador sólido SYNZrTi6, SYNZrTi7, SYNZrTi10, SYNZrTi11

5 Se llevaron a cabo los ensayos presentados en la Tabla 4 (Ensayos 10-13) en un autoclave de acero que tenía un volumen de 150 ml equipado con agitación magnética y opcionalmente calentado en un baño de acero regulado con termostato. El componente de catalizador sólido (SYNZrTi6, SYNZrTi7, SYNZrTi10 Y SYNZrTi11) se suspendió en 60 ml de n-heptano, posteriormente se añadió una disolución de TIBAL en tolueno a 25 % en peso/peso para obtener una relación molar de Al/Ti = 100, y se transfirió la mezcla resultante al autoclave. Posteriormente, se presurizó el autoclave con etileno (1 MPa) y se introdujo en el baño de aceite regulado con termostato a la temperatura de reacción deseada (80 °C). Al final de la reacción (15 minutos), se cerró la alimentación de etileno, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente, se purgaron los gases residuales y se descargó y vertió la suspensión presente en el autoclave en el interior de metanol acidificado. Se lavó el polímero precipitado con metanol, se filtró y se secó a vacío, a 60 °C, durante unas pocas horas.

Ejemplo 18

Polimerización de etileno con el componente de catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 11 (SYNZrTi7)

15 Se ejerció un lavado con nitrógeno a vacío durante al menos tres veces y durante un período total de aproximadamente 2 horas en un autoclave de acero de 5 litros, de tipo Brignole, equipado con una bureta para la adición del catalizador, un agitador con propulsor y una termo-resistencia de calentamiento conectada a un termostato para el control de temperatura. Posteriormente, se introdujo una disolución que contenía 1.900 ml de n-decano, 1,5 ml de una disolución de TIBAL 1 M (1,5 mmoles) en n-decano como co-catalizador (relación molar de Al/Ti = 23), en el autoclave. La temperatura del interior del autoclave se llevó hasta 190 °C, y se introdujeron 86 mg del componente de catalizador sólido obtenido como se describe en el Ejemplo 11 (SYNZrTi7) (65 μmoles de Ti), por medio de una bureta, en condiciones de ligera sobre-presión de etileno, como suspensión en aproximadamente 10 ml de n-decano. El autoclave se presurizó con etileno, manteniendo la agitación, hasta alcanzar una presión total en el autoclave igual a 1,5 MPa. En este momento, se interrumpió el calentamiento de la termo-resistencia y se apreció un aumento de temperatura debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de polimerización. La entidad de la variación de entalpía (ΔH) se puede correlacionar directamente con la actividad de etileno convertido y es proporcional a la actividad catalítica obtenida. El flujo de entalpía necesario para sustituir el etileno convertido en polímero, también se registró por medio de medidores de flujo ASA calibrados con un medidor de volumen análogo. Se continuó la polimerización durante 5 minutos, manteniendo el sistema a presión constante de 1,5 MPa. Al final, se interrumpió la reacción de polimerización por medio de la introducción de aproximadamente 10 ml de etanol en el autoclave. Se dejó el autoclave enfriar hasta temperatura ambiente y, posteriormente, se descargaron los contenidos del autoclave en aproximadamente 3 litros de etanol. Se separó el polímero por medio de filtración, se lavó con acetona y se secó en un horno a vacío (aproximadamente 100 Pa), a 90 °C, durante aproximadamente 12 horas. Al final, se obtuvieron 37 g de poli(homopolímero de etileno), que se caracterizó por medir el Índice de Flujo en Masa Fundida (MFI) y la densidad: los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.

Ejemplo 19

Polimerización de etileno con el componente de catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 11 (SYNZrTi7) usando una mezcla 1:1 de TIBAL y DEAC, como co-catalizador.

40 Se usó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 18, con la diferencia de que se introdujeron 1,5 ml de una mezcla de una disolución 1 M de TIBAL y 1 M de DEAC con una relación molar 1:1 (1,5 mmoles) en n-decano como co-catalizador (relación molar Al/Ti = 28,7) en el autoclave.

45 Se calentó el autoclave hasta una temperatura de 160 °C, se añadieron 69,6 mg del componente de catalizador sólido obtenido como se describe en el Ejemplo 11 (SYNZrTi7) (52,2 μmoles de Ti), en forma de una suspensión en aproximadamente 15 ml de n-decano, y se llevó a cabo la reacción de polimerización con el mismo procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 18, durante un tiempo de 10 minutos. Al final, se recuperó el polímero obtenido y se trató de forma análoga a la descrita anteriormente en el Ejemplo 18. Se obtuvieron 48 g de poli(homopolímero de etileno), que se caracterizaron por medir el Índice de Flujo en Masa Fundida (MFI) y la densidad: los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.

Ejemplo 20

50 Polimerización de etileno con el componente de catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 12 (SYNZrTi8)

55 Se usó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 18, con la diferencia de que se introdujeron en el autoclave 1,5 ml de una disolución 1 M de TIBAL (1,5 mmoles) en n-decano como co-catalizador (relación molar Al/Ti = 30) y, a la temperatura de partida de 190 °C, 41,1 mg del componente de catalizador sólido obtenido como se describe en el Ejemplo 12 (SYNZrTi8) (50 μmoles de Ti), en forma de suspensión en aproximadamente 15 ml de n-decano. La polimerización se llevó a cabo con el mismo procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 18,

durante un tiempo de 5 minutos. Al final, el polímero obtenido se recuperó y se trató de forma análoga a lo que se describe anteriormente en el Ejemplo 18. Se obtuvieron 28 g de poli(homopolímero de etileno), que se caracterizaron mediante medición del Índice de Flujo en Masa Fundida (MFI) y la densidad: los resultados se presentan en la Tabla 5.

5 Ejemplo 21

Polimerización de etileno con el componente de catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 4 (SYNZrTi10)

Se usó el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 18, con la diferencia de que se introdujeron 1,5 ml de una disolución 1 M de TIBAL (1,5 mmoles) en n-decano como co-catalizador (relación molar de Al/Ti = 30 y, a la temperatura de comienzo de 190 °C, 73,2 mg del componente de catalizador sólido obtenido como se describe en el Ejemplo 14 (SYNZrTi10) (50 μ moles de Ti), en forma de suspensión en aproximadamente 15 ml de n-decano), en el autoclave. Se llevó a cabo la reacción de polimerización con el mismo procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 18, durante un tiempo de 5 minutos. Al final, se recuperó el polímero obtenido y se trató de forma análoga a la que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 18. Se obtuvieron 20 g de poli(homopolímero de etileno), que se caracterizó por medio de medición del Índice de Flujo en Masa Fundida (MFI) y la densidad: los resultados se presentan en la Tabla 5.

15 Ejemplo 22

Polimerización de etileno con el componente de catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 14 (SYNZrTi10)

Se usó el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 18, con la diferencia de que se introdujeron 1,5 ml de una disolución 1 M de TIBAL (1,5 mmoles) en n-decano como co-catalizador (relación molar de Al/Ti = 30) en el autoclave. Se calentó el autoclave a 160 °C y se añadieron 73,2 mg del componente de catalizador sólido obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 14 (SYNZrTi10) (50 μ moles de Ti), en forma de suspensión en aproximadamente 15 ml de n-decano. La reacción de polimerización se llevó a cabo con el mismo procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 18, durante un tiempo de 5 minutos. Al final, se recuperó el polímero obtenido y se trató de forma análoga a la que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 18. Se obtuvieron 40 g de poli(homopolímero de etileno), que se caracterizó por medio de medición del Índice de Flujo en Masa Fundida (MFI) y la densidad: los resultados se presentan en la Tabla 6.

25 Ejemplo 23

Polimerización de etileno con el componente de catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 14 (SYNZrTi10) usando una mezcla 1:1 de TIBAL y DEAC, como co-catalizador

Se usó el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 18, con la diferencia de que se introdujeron 1,5 ml de una mezcla de una disolución 1 M de TIBAL y 1 M de DEAC con una relación molar 1:1 (1,4 mmoles) en n-decano como co-catalizador (relación molar de Al/Ti = 37,5) en el autoclave. Se calentó el autoclave a una temperatura de 160 °C y se añadieron 58,5 mg del componente de catalizador sólido obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 14 (SYNZrTi10) (40 μ moles de Ti), en forma de suspensión en aproximadamente 15 ml de n-decano, y la reacción de polimerización se llevó a cabo con el mismo procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 18, durante un tiempo de 10 minutos. Al final, se recuperó el polímero obtenido y se trató de forma análoga a la que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 18. Se obtuvieron 50 g de poli(homopolímero de etileno), que se caracterizó por medio de medición del Índice de Flujo en Masa Fundida (MFI) y la densidad: los resultados se presentan en la Tabla 6.

35 Ejemplo 24

40 Polimerización de etileno con el componente de catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 14 (SYNZrTi10) tratado con DEAC en una relación de Al(DEAC)/Ti = 20.

Se introdujeron 278 mg de componente de catalizador sólido obtenido como se describe en el Ejemplo 14 (SYNZrTi10) (que contiene 4,79 mg de titanio = 0,1 mmoles) y 15 ml de n-decano, bajo flujo de nitrógeno, en un tubo de ensayo de 100 ml. Se añadieron posteriormente 20 ml de una disolución 1 M de DEAC en n-decano, bajo agitación a temperatura ambiente, para disponer de una relación molar de Al(DEAC)/Ti = 20 (Al/Ti = 20). Se dejó toda la mezcla en agitación, durante 60 minutos, a temperatura ambiente, obteniéndose 265 mg de un sólido que se filtró, se lavó con n-decano y se secó.

El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo en el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $Ti_1Zr_1Mg_{11,4}Al_{1,6}Cl_{32,1}$ (SYNZrTi10). Dicho sólido se re-suspendió con aproximadamente 10 ml de n-decano y se mantuvo en suspensión durante el ensayo de polimerización posterior.

50 Como se puede apreciar a partir de las relaciones atómicas obtenidas, el tratamiento con DEAC no modifica significativamente la composición del componente de catalizador sólido obtenido como se describe en el Ejemplo 14, incluso considerando que su actividad aumenta. Se apreció este comportamiento sistemáticamente durante diversos ensayos de laboratorio y por consiguiente, en los siguientes ejemplos, la composición de los componentes de

catalizador sólido preparada de este modo se consideró como los mismos componentes de catalizador sólido obtenidos sin tratamiento con DEAC, sin proceder en cada momento con el análisis elemental.

5 Se llevó a cabo la reacción de polimerización posterior usando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 18, con la diferencia de que introdujeron en el autoclave 1,5 ml de una disolución 1 M de TIBAL (1,5 mmoles) en n-decano (relación molar Al/Ti = 30 y, a la temperatura de comienzo de 190 °C, 111,4 mg del componente de catalizador sólido preparado como se ha descrito anteriormente (40 μmoles de Ti), en forma de suspensión en aproximadamente 15 ml de n-decano). La reacción de polimerización se llevó a cabo con el mismo procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 18, durante un tiempo de 5 minutos. Al final, el polímero obtenido se recuperó y se trató de forma análoga a lo que se describe en el Ejemplo 18. Se obtuvieron 40 g de poli(homopolímero de etileno), que se caracterizó mediante medición del Índice de Flujo en Masa Fundida (MFR) y la densidad: los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo 25

Polimerización de etileno con el componente de catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 14 (SYNZrTi10) tratado con DEAC en una relación Al(DEAC)/Ti = 20

15 Se adoptó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 24, con la única diferencia de que, tras la adición de DEAC a temperatura ambiente, se calentó la suspensión pre-formada a 60 °C durante 60 minutos, antes de la filtración. Como en el Ejemplo 24 anterior, el tratamiento no produjo ningunas variaciones significativas en la composición química del componente de catalizador sólido obtenido como se describe en el Ejemplo 14 (SYNZrTi10).

20 La reacción de polimerización posterior se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 24, pero con la adición, no obstante, de 75 g de 1-hexeno, junto con el n-decano.

25 Se introdujeron en un autoclave 1,5 ml de una disolución 1 de TIBAL (1,5 mmoles) en n-decano como co-catalizador (relación molar Al/Ti = 30) y, a la temperatura de comienzo de 190 °C, 111,4 mg del componente de catalizador sólido preparado como se ha descrito anteriormente (40 μmoles de Ti), en forma de suspensión en aproximadamente 15 ml de n-decano. La reacción de polimerización se llevó a cabo con el mismo procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 18, durante un tiempo de 5 minutos. Al final, el polímero obtenido se recuperó y se trató de forma análoga a lo que se describe anteriormente en el Ejemplo 18. Se obtuvieron 55 g del copolímero, que se caracterizó mediante medición del Índice de Flujo en Masa Fundida (MFI) y la densidad: los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7.

30 Ejemplo 26

Polimerización de etileno con el componente de catalizador sólido obtenido en el Ejemplo 15 (SYNZrTi11)

35 Se usó el mismo procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 18, con la diferencia de que se introdujeron en el autoclave 1,5 ml de una disolución 1 M de TIBAL (1,5 mmoles) en n-decano como co-catalizador (relación molar Al/Ti = 30) y, a la temperatura de comienzo de 190 °C, 102,50 mg del componente de catalizador sólido obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 15 (SYNZrTi11) (50 μmoles de Ti), en forma de suspensión en aproximadamente 15 ml de n-decano. La reacción de polimerización se llevó a cabo con el mismo procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 18, durante un tiempo de 5 minutos. Al final, el polímero obtenido se recuperó y se trató de forma análoga a lo que se describe anteriormente en el Ejemplo 18. Se obtuvieron 17 g del poli(homopolímero de etileno), que se caracterizó mediante medición del Índice de Flujo en Masa Fundida (MFI) y la densidad: los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.

40 Ejemplo 27

Reacción entre el sistema bifásico (producto de materia prima de reacción) que contiene Zr(η⁶-tolueno)-(Al₂Cl₄)₂ y TiCl₄ en una relación molar 1:2 (SYNZrTi12)

45 Se calentó una suspensión de ZrCl₄ (1,4 g, 6,01 mmoles), aluminio en forma de polvo (1,0 g, 37,1 mmoles) y AlCl₃ (1,75 g, 13,2 mmoles) en tolueno (100 ml), durante 24 horas, obteniéndose un sistema bifásico (producto de materia prima de reacción) que consiste en una fase coloreada púrpura de revestimiento y una fase púrpura muy oscura subyacente, extremadamente viscosa. Dicho sistema bifásico se calentó hasta aproximadamente 100 °C y se filtró con calor. Se lavaron el filtro y las paredes del recipiente de reacción con tolueno al punto de ebullición. Tras la filtración, se trató el sistema bifásico con TiCl₄ (13 mmoles) y se calentó la suspensión obtenida a 50 °C - 60 °C durante 15 horas. Se recuperó el sólido marrón precipitado por medio de filtración de la suspensión, tras enfriamiento de la misma hasta temperatura ambiente, y se secó a presión reducida a temperatura ambiente. Se obtuvieron 3,9 g de un sólido. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: Ti₂Zr₁Al_{2,5}Cl₁₈ (SYNZrTi12).

Ejemplo 28

Reacción entre el sistema bifásico (producto de materia prima de reacción) que contiene $Zr(\eta^6\text{-tolueno})-(AlCl_4)_2$ y VCl_4 en una relación molar 1:1

- 5 Se calentó a reflujo una suspensión de $ZrCl_4$ (0,70 g, 3,0 mmoles), aluminio en forma de polvo (0,50 g, 18,5 mmoles) y $AlCl_3$ (0,81 g, 6,07 mmoles) en tolueno (100 ml), durante 24 horas, obteniéndose un sistema bifásico (producto de materia prima de reacción) que consiste en una fase coloreada púrpura de revestimiento y una fase púrpura muy oscura subyacente, extremadamente viscosa. Dicho sistema bifásico se calentó hasta aproximadamente 50 °C - 60 °C y se filtró con calor. Se lavaron el filtro y las paredes del recipiente de reacción con tolueno al punto de ebullición. Tras la filtración, se trató el sistema bifásico con VCl_4 (3,1 mmoles) y se dejó la suspensión obtenida en agitación, a temperatura ambiente, durante 15 horas, y se calentó a temperatura de reflujo durante 5 horas. Se recuperó el sólido precipitado por medio de filtración de la suspensión, tras enfriamiento de la misma hasta temperatura ambiente, y se secó a presión reducida a temperatura ambiente. Se obtuvieron 0,82 g de un sólido. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $VZrAl_{2,2}Cl_{11,9}$.

15 Ejemplo 29

Reacción entre el sistema bifásico (producto de materia prima de reacción) que contiene $Zr(\eta^6\text{-tolueno})-(AlCl_4)_2$ y $TiCl_4$ (relación molar Ti/Zr = 16) en presencia de un exceso de aluminio (SYNZrTi13)

- 20 Se calentó a reflujo una suspensión de $ZrCl_4$ (0,70 g, 3,0 mmoles), aluminio en forma de polvo (0,30 g, 11,2 mmoles) y $AlCl_3$ (1,31 g, 9,82 mmoles) en tolueno (100 ml), durante 15 horas, obteniéndose un sistema bifásico (producto de materia prima de reacción) que consiste en una fase coloreada púrpura de revestimiento y una fase púrpura muy oscura subyacente, extremadamente viscosa. Dicho sistema bifásico se trató con $TiCl_4$ (48 mmoles) en n-heptano (20 ml) y se calentó la mezcla obtenida a temperatura de reflujo durante toda la noche. Se recuperó el sólido marrón precipitado por medio de filtración de la suspensión, tras enfriamiento de la misma hasta temperatura ambiente, y se secó a presión reducida a temperatura ambiente. Se obtuvieron 1,5 g de un sólido marrón. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $TiZr_{0,31}Al_{0,46}Cl_{5,5}$ (SYNZrTi13).

Ejemplo 30

Reacción entre el sistema bifásico (producto de materia prima de reacción) que contiene $Zr(\eta^6\text{-tolueno})-(AlCl_4)_2$ y $TiCl_4$ (relación molar Ti/Zr = 10) en presencia de un exceso de aluminio (SYNZrTi14)

- 30 Se adoptó el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 29, con la diferencia de que el sistema bifásico obtenido se trató con $TiCl_4$ (30 mmoles) en n-heptano (20 ml) y se calentó la mezcla a temperatura de reflujo durante toda la noche. Se recuperó el sólido marrón precipitado por medio de filtración de la suspensión, tras enfriamiento de la misma a temperatura ambiente, y se secó a presión reducida a temperatura ambiente. Se obtuvieron 0,95 g de un sólido marrón. El análisis elemental y la determinación de cloro llevados a cabo sobre el sólido obtenido proporcionaron las siguientes relaciones atómicas elementales: $TiZr_{0,12}Al_{0,2}Cl_4$ (SYNZrTi14). Debería apreciarse que aunque el análisis muestra claramente la presencia de aluminio que no ha reaccionado, se comprobó que dicho componente de catalizador sólido era activo en la polimerización de etileno (véase Tabla 9).

Ejemplo 31

Ensayos de polimerización con los componentes de catalizador sólido SYNZrTi12 - SYNZrTi14

- 40 Se llevaron a cabo los ensayos presentados en la Tabla 8 (Ensayos 1-2) y en la Tabla 9 (Ensayos 3-6) en un autoclave de acero que tenía un volumen de 150 ml equipado con agitación magnética y se calentó opcionalmente en un baño de aceite regulado por termostato. Se suspendió el componente de catalizador sólido (SYNZrTi12, SYNZrTi13 y SYNZrTi14) en 10 ml de n-heptano, se añadió posteriormente una cantidad de disolución de TIBAL en tolueno a 25 % en peso/peso para obtener una relación molar de Al/Ti = 100, y se transfirió la mezcla resultante al autoclave. Posteriormente se presurizó el autoclave con etileno (0,6 MPa en los Ensayos 1-2; 1 MPa en los Ensayos 3-6) y se introdujo en un baño de aceite regulado con termostato a la temperatura de reacción deseadas (80 °C). Al final de la reacción (30 minutos en los Ensayos 1-2; 15 minutos en los Ensayos 3-6), se descargó la mezcla de reacción del autoclave y se vertió en metanol acidificado, y se lavó el polímero precipitado con metanol y se filtró.

Tabla 1

Polimerización de etileno y copolimerización de etileno con 1-hexeno con el componente de catalizador sólido SYNZrTi1

ENSAYO	CATALIZADOR (μ moles de Ti)	PE (g)	ACTIVIDAD ($\text{kg} \times \text{g}^{-1} \text{Ti} \times \text{h}^{-1}$)	ACTIVIDAD ($\text{kg} \times \text{mol}^{-1} \text{Ti} \times \text{h}^{-1}$)	C6* (% en moles)
1	15	4,1	34	1632	-
2	15	6,2	52	2496	5

5 Co-catalizador = TIBAL; Al/Ti = 100; n-heptano = 150 ml; $P_{(\text{etileno})}$ = 0,6 MPa; 1-hexeno (C6) = 10 ml; tiempo = 10 minutos; T = 80 °C.

*Calculado por medio de análisis de FT-IR.

Tabla 2

10 Polimerización de etileno y copolimerización de etileno con 1-hexeno con el componente de catalizador sólido SYNZrTi2

ENSAYO	CATALIZADOR (μ moles de Ti)	PE (g)	ACTIVIDAD ($\text{kg} \times \text{g}^{-1} \text{Ti} \times \text{h}^{-1}$)	ACTIVIDAD ($\text{kg} \times \text{mol}^{-1} \text{Ti} \times \text{h}^{-1}$)	C6* (% en moles)
3	15	8,6	72	3456	-
4	15	10,6	88	4224	2,8

Co-catalizador = TIBAL; Al/Ti = 100; n-heptano = 150 ml; $P_{(\text{etileno})}$ = 0,6 MPa; 1-hexeno (C6) = 10 ml; tiempo = 10 minutos; T = 80 °C.

*Calculado por medio de análisis de FT-IR.

15

Tabla 3

Polimerización de etileno y copolimerización de etileno con 1-hexeno con el componente de catalizador sólido SYNZrTi3, SYNZrTi4 y SYNZrTi5.

ENSAYO	CATALIZADOR (μ moles de Ti)	PE (g)	ACTIVIDAD ($\text{kg} \times \text{g}^{-1} \text{Ti} \times \text{h}^{-1}$)	ACTIVIDAD ($\text{kg} \times \text{mol}^{-1} \text{Ti} \times \text{h}^{-1}$)	C6* (% en moles)
5	14 (SYNZrTi3)	14	125	6000	-
6	11 (SYNZrTi4)	11,9	135	6480	-
7	15 (SYNZrTi4)	12,8	107	5136	12,5
8	13 (SYNZrTi5)	6	96	4608	-
9	15 (SYNZrTi5)	10	84	4032	5,8

20 Co-catalizador = TIBAL; Al/Ti = 100; n-heptano = 150 ml; $P_{(\text{etileno})}$ = 0,6 MPa; 1-hexeno (C6) = 10 ml; tiempo = 10 minutos; T = 80 °C.

*Calculado por medio de análisis de FT-IR.

Tabla 4

Polimerización con el componente de catalizador sólido SYNZrTi6, SYNZrTi7, SYNZrTi10 y SYNZrTi11.

ENSAYO	CATALIZADOR (μ moles de Ti)	PE (g)	ACTIVIDAD ($\text{kg} \times \text{mol}^{-1} \text{Ti} \times \text{h}^{-1}$)
10	28,3 (SYNZrTi6)	9,5	1343
11	9,4 (SYNZrTi7)	7,73	3303
12	15,8 (SYNZrTi10)	8,3	2101
13	9,3 (SYNZrTi11)	4,85	2086

5

Co-catalizador = disolución de tri-iso-butil-aluminio (TIBAL) en tolueno a 25 % en peso/peso; Al/Ti = 100; n-heptano = 60 ml; $P_{(\text{etileno})} = 1 \text{ MPa}$; tiempo = 15 minutos; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 5

Polimerización de etileno con los componentes de catalizador sólido obtenidos en los Ejemplos 11, 12, 14 y 15.

Ejemplo	Catalizador	Ti (g)	Al/Ti (molar)	Rendimiento (g)	Actividad ($\text{kg}/\text{g}_{\text{Ti}}$)	MFI ^(2,16 kg) (g/10 min)	Densidad (g/cm^3)
18	SYNZrTi7	2,5	23	37	14,8	0,124	0,9305
20	SYNZrTi8	2,4	30	28	11,7	0,048	0,9299
21	SYNZrTi10	2,4	30	20	8,3	0,072	0,9304
26	SYNZrTi11	2,4	30	17	7,1	0,024	0,9309

10

Co-catalizador = TIBAL; $P_{(\text{etileno})} = 1,5 \text{ MPa}$; tiempo = 5 minutos; $T \text{ inicial} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 6

Polimerización de etileno con los componentes de catalizador sólido obtenidos en los Ejemplos 11 y 14.

Ejemplo	Catalizador	Ti (g)	Al/Ti (molar)	Rendimiento (g)	Actividad ($\text{kg}/\text{g}_{\text{Ti}}$)	MFI ^(2,16 kg) (g/10 min)	Densidad (g/cm^3)
19 ⁽¹⁾	SYNZrTi7	3,11	29	48	15,4	0,69	0,9289
22 ⁽²⁾	SYNZrTi10	2,4	30	40	16,6	0,79	0,9278
23 ⁽³⁾	SYNZrTi10	1,92	37,5	50	26	0,98	0,9276

$P_{(\text{etileno})} = 1,5 \text{ MPa}$; tiempo = 5 minutos; $T \text{ inicial} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

15

⁽¹⁾ y ⁽³⁾: co-catalizador = TIBAL/DEAC

⁽²⁾: co-catalizador = TIBAL

Tabla 7

Polimerización de etileno y copolimerización con 1-hexeno con un componente de catalizador sólido tratado con DECA (Al/Ti = 20).

Ejemplo	Catalizador	Ti (mg)	1-hexeno (g)	Al/Ti (molar)	Rendimiento (g)	Actividad (kg/g _{Ti})	MFI ^(2,16 kg) (g/10 min)	Densidad (g/cm ³)
24	SYNZrTi10	1,92	-	30	40	20,8	0,17	0,9363
25	SYNZrTi10	1,92	75	30	40	28,6	0,10	0,9223

5 T inicial = 190 °C; ⁽²⁾: co-catalizador = TIBAL; P_(etileno) = 1,5 MPa, t = 5 minutos

Tabla 8

Polimerización de etileno con el componente de catalizador sólido SYNZrTi12

Ensayo	Catalizador (mg)	Ti (μmol)	Al/Ti (molar)	T (°C)	PE (g)	Actividad (kg x mol ⁻¹ _{Ti} x h ⁻¹)
1	7	6,28	50	80	1,11	353
2	5,2	12,9	50	80	4,95	767

Co-catalizador = disolución de tri-iso-butil-aluminio (TIBAL) en tolueno a 25 % en peso/peso;

10 n-heptano = 60 ml; P_(etileno) = 0,6 MPa; t = 30 minutos; T = 80 °C

Tabla 9

Polimerización de etileno con el componentes de catalizador sólidos SYNZrTi13 y SYNZrTi14

Ensayo	Catalizador (mg)	Ti (μmol)	Al/Ti (molar)	T (°C)	PE (g)	Actividad (kg x mol ⁻¹ _{Ti} x h ⁻¹)
3	12,2 (SYNZrTi13)	14,8	100	80	3,26	828,8
4	16 (SYNZrTi13)	19,3	50	80	2,96	613,5
5	10 (SYNZrTi14)	35,3	50	80	2,3	130
6	6 (SYNZrTi14)	21,1	50	80	2,73	259

Co-catalizador = disolución de tri-iso-butil-aluminio (TIBAL) en tolueno a 25 % en peso/peso;

15 n-heptano = 60 ml; P_(etileno) = 1 MPa; t = 15 minutos; T = 80 °C

REIVINDICACIONES

1.-Un componente de catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas que tiene la fórmula general (I):



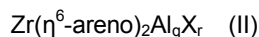
5 en la que:

- M representa titanio (Ti), vanadio (V) o una de sus mezclas;
- n es un número que varía de 0,01 a 2;
- x es un número que varía de 0,1 a 4;
- y es un número que varía de 5 a 53;

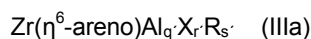
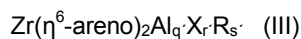
10 - p es un número que varía de 0 a 15;

obtenido por medio de un proceso que comprende poner en contacto los siguientes componentes:

(A) al menos un areno de circonio que tiene la fórmula general (II) o (IIa) o al menos un alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa):



15 $\text{Zr}(\eta^6\text{-areno})\text{Al}_q\text{X}_r \quad (\text{IIa})$



en la que:

- 20 - areno representa un benceno, o un benceno sustituido con 1 a 6 grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineales o ramificados, o sus mezclas;
- X representa un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo, preferentemente X representa un átomo de cloro;
- R representa un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado;
- q es un número que varía de 2 a 6;
- 25 - r es un número que varía de 8 a 20;
- q' es un número que varía de 2 a 6;
- r' es un número que varía de 2 a 20;
- s' es un número que varía de 2 a 6;

(B) al menos un compuesto escogido entre:

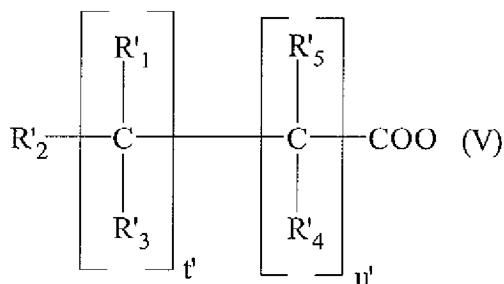
- 30 - tetracloruros que tienen la fórmula general MCl_4 en la que M representa titanio, vanadio o mezclas de los mismos;
- alcóxidos o cloroalcóxidos que tienen la fórmula general $\text{M}(\text{OR}_1)_t\text{Cl}_{4-t}$ en la que M representa titanio, vanadio, o mezclas de los mismos, R_1 representa un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificación, t es un número que varía de 1 a 4;
- carboxilatos o clorocarboxilatos que tienen la fórmula general (IV):

35 $\text{M}(\text{OOCR}_2)_t\text{Cl}_{4-t} \quad (\text{IV})$

en la que M representa titanio, vanadio o mezclas o mismos, R_2 representa un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado, t es un número que varía de 1 a 4; o

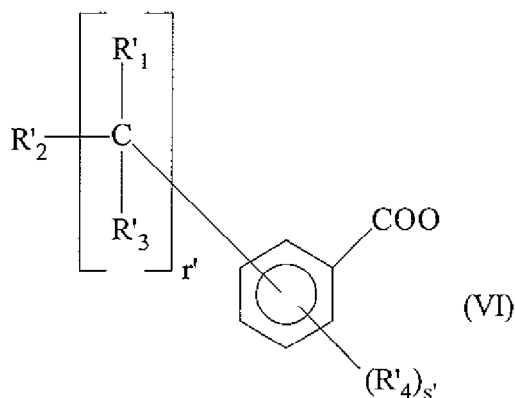
- el grupo carboxilato OOCR_2 de la fórmula general (IV) se escoge entre:

- grupos carboxilato que tienen la fórmula general (V):



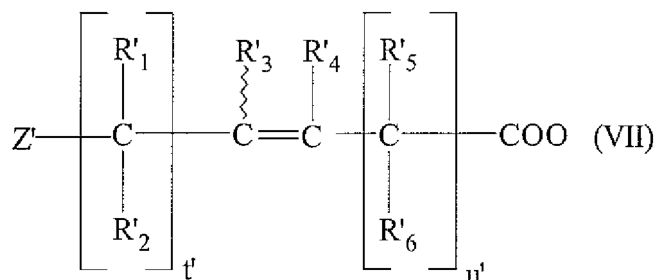
5 en la que R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 y R'_5 , cada uno de forma independiente, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo; un radical de hidrocarbilo monofuncional tal como o que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo; con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R'_1 a R'_5 representa cloro, bromo, flúor, yodo o un radical hidrocarbilo monofuncional que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo; t' y u' son números que varían de 0 a 10;

10 • grupos carboxilatos que tienen la fórmula general (VI):



15 en la que R'_1 , R'_2 , R'_3 y R'_4 , cada uno de forma independiente, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo; un radical de hidrocarbilo monofuncional tal como o que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo; con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R'_1 a R'_4 representa cloro, bromo, flúor, yodo o un radical hidrocarbilo monofuncional que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo; r' y s' , cada uno de forma independiente, son números que varían de 0 a 10, con la condición de que $r' + s'$ varía de 1 a 5;

• grupos carboxilato que tienen la fórmula general (VII):



20 en la que R'_1 , R'_2 , R'_3 , R'_4 , R'_5 , R'_6 y Z' , cada uno de forma independiente, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo; un radical de hidrocarbilo monofuncional tal como o que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre

cloro, bromo, flúor, yodo; con la condición de que al menos uno de los sustituyentes R'_1 a R'_6 y Z' representa cloro, bromo, flúor, yodo o un radical hidrocarbilo monofuncional que tiene al menos uno de sus átomos de hidrógeno sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo; t' y u' , cada uno de forma independiente, son números que varían de 0 a 10;

- 5 • grupos carboxilatos que tienen la fórmula general (VIII):



10 en la que R'_7 representa un radical hidrocarbilo monofuncional escogido entre cicloalquilos, policicloalquilos, cicloalquenos, policicloalquenos, que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, en el que al menos uno de sus átomos de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo y opcionalmente,

(C) al menos un compuesto de magnesio escogido entre:

- cloruro de magnesio (MgCl_2);

- dialquilos de magnesio que tienen la fórmula general MgR_3R_4 en la que R_3 y R_4 representan, cada uno de forma independiente, un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado;

15 - complejos de cloruro de magnesio que tienen la fórmula general MgCl_2L_u en la que L representa tetrahidrofurano (THF), 1,2-dimetoxietano (DME), u es un número que varía de 1 a 4.

20 2.- El componente de catalizador sólido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que q es 3 en el caso de areno de circonio que tiene la fórmula general (II), 2 en el caso de areno de circonio que tiene la fórmula general (IIa) y/o en el que r es 11 en el caso de areno de circonio que tiene la fórmula general (II), 8 en el caso de areno de circonio que tiene la fórmula general (IIa).

25 3.- El componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que q' es 3 en el caso de alquil-areno de circonio que tiene la fórmula (III), 2 en el caso de alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (IIIa) y/o en el que r' es 9 en el caso de alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III), 6 en el caso de alquil areno que tiene la fórmula general (IIIa).

30 4.- El componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que s' es 2.

35 5.- El componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los componentes (A), (B) y, opcionalmente (C), se usan en las siguientes relaciones molares: (0,5 - 2): (1): (0 - 12), respectivamente.

6.- El componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho proceso comprende poner en contacto los componentes (A), (B) y opcionalmente (C), con al menos un derivado de cloro orgánico (D) que se escoge entre:

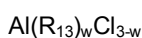
40 (a) di- o poli-cloroalcanos;

(b) ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con di- o tri-sustitución de cloro en el carbono en posición alfa con respecto al carboxilo;

(c) monocloro trifenilmetano y dicloro difenilmetano que porta un grupo carboxialquilo en posición para de al menos uno de los anillos fenilo.

45 7.- El componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los componentes (A), (B) y, opcionalmente, (C) y/o (D), se usan en las siguientes relaciones molares (0,5 - 2): (1): (0 - 12): (0 - 40), respectivamente.

50 8.- El componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho proceso comprende poner en contacto los componentes (A), (B), y, opcionalmente, (C) y/o (D) con al menos un cloruro de alquil aluminio (E) que se escoge entre los que tienen la fórmula general



55 en la que R_{13} representa un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado; w es 1 o 2.

9.- El componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los componentes (A), (B), y, opcionalmente, (C) y/o (D) y/o (E), se usan en las siguientes relaciones molares (0,5 - 2): (1):(0 - 12): (0 - 40): (0 - 40), respectivamente.

10.- Un catalizador para la (co)polimerización de α -olefinas que comprende un componente de catalizador sólido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, preferentemente, en el que el catalizador para la (co)polimerización de α -olefinas comprende:

- un componente de catalizador sólido que tiene la fórmula general (I):

5



en la que:

- M representa titanio (Ti), vanadio (V) o una de sus mezclas;

- n es un número que varía de 0,01 a 2;

10

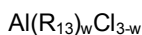
- x es un número que varía de 0,1 a 4;

- y es un número que varía de 5 a 53;

- p es un número que varía de 0 a 15;

- un co-catalizador escogido entre alquilos de aluminio que tienen fórmula general:

15



en la que R_{13} representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado; w es 1, 2 o 3.

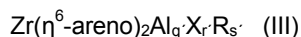
20

11.- El catalizador para (co)polimerización de α -olefinas de acuerdo con la reivindicación 10, en el que, en dicho catalizador la relación molar entre el aluminio presente en el co-catalizador y el titanio y/o vanadio presente en el componente de catalizador sólido que tiene fórmula general (I) varía de 0,5 a 200.

12.- Un proceso para la (co)polimerización de α -olefinas caracterizado por que usa el catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 10 a 11.

25

13.- Alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa):



30

en la que:

- areno representa un benceno, o un benceno sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C_1 - C_6 lineales o ramificados, o sus mezclas;

- X representa un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo;

- R representa un grupo alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado;

35

- q' es un número que varía de 2 a 6;

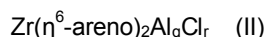
- r' es un número que varía de 2 a 20;

- s' es un número que varía de 2 a 6.

14.- Un proceso para la preparación de un alquil-areno de circonio que tiene la fórmula general (III) o (IIIa) que comprende poner en contacto los siguientes componentes:

40

(i) al menos un areno de circonio que tiene la fórmula general (II) o (IIa):



en la que:

45

- areno representa un benceno, o un benceno sustituido con 1 a 6 grupos alquilo C_1 - C_6 lineales o ramificados, o sus mezclas;

- X representa un átomo de halógeno escogido entre cloro, bromo, flúor, yodo;

- q es un número que varía de 2 a 6;

- r es un número que varía de 8 a 20;

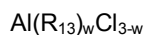
(ii) al menos un agente alquilante escogido entre:

- alquilos metálicos que tienen la fórmula general



en la que M representa aluminio, magnesio, cinc, litio; R_{16} representa un grupo alquilo C_1 - C_{12} lineal o ramificado; b es 1, 2 o 3;

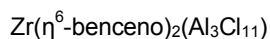
- cloruros de alquil aluminio que tienen la fórmula general



10 en la que R_{13} representa un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado; w es 1 o 2,

preferentemente, en el que dicha reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico tal como un disolvente de hidrocarburo alifático o aromático, a temperatura ambiente, o a una temperatura igual a aproximadamente el punto de ebullición del disolvente usado o a la temperatura de reflujo de la mezcla obtenida poniendo en contacto los componentes anteriores, durante un tiempo que varía de 2 horas a 24 horas.

15 15.- Areno de circonio que tiene la fórmula general:



20