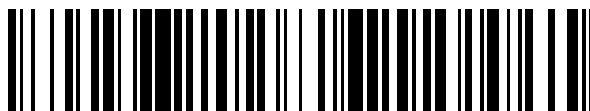


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 746**

51 Int. Cl.:

B01J 31/12	(2006.01)	C08F 210/16	(2006.01)
B01J 37/00	(2006.01)		
C08F 4/02	(2006.01)		
C08F 8/00	(2006.01)		
C08L 27/00	(2006.01)		
C08L 63/00	(2006.01)		
B01J 31/14	(2006.01)		
B01J 31/22	(2006.01)		
C08F 10/02	(2006.01)		
C08F 110/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2004 PCT/US2004/038415**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2005 WO05061109**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2004 E 04811205 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 1701793**

54 Título: **Sistema catalizador para la (co)polimerización de etileno**

30 Prioridad:

03.12.2003 US 726837

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

06.11.2017

73 Titular/es:

**FORMOSA PLASTICS CORPORATION, U.S.A.
(100.0%)
9 PEACH TREE HILL ROAD
LIVINGSTON, NJ 07039-5702, US**

72 Inventor/es:

**KONG, GAPGOUNG y
LU, HONGLAN**

74 Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

ES 2 640 746 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

Sistema catalizador para la (co)polimerización de etileno

5 CAMPO DE LA INVENCION

10 [0001] La invención se refiere al campo de la química de polímeros y, más específicamente, a un sistema catalizador útil para polimerizar etileno y para copolimerizar etileno con α -olefinas. En particular, se divulga un componente catalizador que comprende un complejo de Ti y un dieno cíclico. El componente catalizador es útil en un sistema catalizador *in situ* que también comprende un soporte de haluro de magnesio sólido y un cocatalizador de alquilaluminio. El sistema catalizador de la presente invención es útil para producir copolímeros de baja densidad lineales de etileno (LLDPE).

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20 [0002] Los polímeros de poliolefina son bien conocidos y son útiles en muchas aplicaciones. En particular, se demandan polímeros de polietileno de baja densidad lineales (LLDPE) porque poseen propiedades que los distinguen de otros polímeros de polietileno, tales como polímeros de homopolietileno-etileno ramificados (polietileno de baja densidad, LDPE). El LLDPE tiene una densidad de 0,910 a 0,945 g/cm³.

25 [0003] El mercado para el LLDPE ha crecido rápidamente, particularmente para aplicaciones tales como películas sopladas y coladas, moldeo por inyección, moldeo rotacional, moldeo por soplado, tuberías, tubos, y aplicaciones de alambre y cable. Un área principal para los copolímeros de LLDPE se encuentra en aplicaciones de formación de película porque estos copolímeros presentan típicamente una alta resistencia al impacto por dardo, una alta resistencia al desgarro de Elmendorf, una alta resistencia a la tracción y un alto alargamiento, tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (TD), en comparación con resinas de LDPE equivalentes. La patente de EE. UU. N.º 4.076.698, por Anderson *et al.*, describe algunas de estas propiedades. Existe cada vez más una demanda en el mercado de resina de LLDPE de alto rendimiento que tenga una mejor resistencia al impacto, mayor transparencia y menor contenido de cera.

30 [0004] La mayor parte del esfuerzo para mejorar las propiedades de LLDPE se ha dirigido al desarrollo de nuevos sistemas catalizadores para producir copolímero de etileno que tenga una distribución de peso molecular estrecha y/o una distribución de composición de ramificación estrecha. Se ha demostrado que los sistemas catalizadores de sitio único que emplean compuestos organometálicos tales como metalocenos o metilaluminoxano (MAO) proporcionan un control superior de estos parámetros. Sin embargo, los sistemas catalizadores de sitio único no se han empleado ampliamente en los procedimientos en fase gaseosa, que son los medios industriales usados más ampliamente para producir LLDPE de productos básicos. El uso comercial de sistemas catalizadores de sitio único se ha obstaculizado porque estos sistemas son difíciles de incorporar en plantas existentes. Además, muchos compuestos organometálicos son difíciles de inmovilizar sobre soportes porque son insolubles en disolventes hidrocarbúricos alifáticos.

35 [0005] Los sistemas catalizadores de tipo Ziegler-Natta basados en titanio son bien conocidos en la técnica y tienen la ventaja de poderse aplicar en los procedimientos en fase gaseosa existentes. Un ejemplo de un sistema catalizador de este tipo se describe en la patente de EE. UU. N.º 3.113.115, por Ziegler *et al.* Se ha dirigido mucho esfuerzo al desarrollo de sistemas catalizadores de Ziegler-Natta para producir (co)polímero de etileno que tenga distribuciones de composición de ramificación y/o peso molecular estrechas.

40 [0006] Las patentes de EE. UU. N.ºs 5.260.245, 5.336.652, y 5.561.091, por Mink *et al.*, describen un sistema catalizador en el que se hacen reaccionar compuestos de silano y dialquilmagnesio con los grupos OH de un soporte de sílice, que a continuación se pone en contacto con un haluro de metal de transición para formar un sitio activo relativamente homogéneo. Este sistema catalizador produce un polímero o copolímero de etileno más homogéneo que el sistema de Ziegler-Natta basado en haluro de magnesio-titanio (IV) tradicional.

45 [0007] La patente de EE. UU. N.º 5.047.468, por Lee *et al.*, describe un sistema catalizador para producir LLDPE. El catalizador se obtiene disolviendo MgCl₂ con [TiCl₃(AlCl₃)_{1/3}] en THF para preparar una solución que contiene MgCl₂ y haluro de titanio, que a continuación se inmoviliza sobre sílice.

50 [0008] Las patentes de EE. UU. N.ºs 5.091.353 y 5.192.731, por Kioka *et al.*, describen un sistema catalizador en el que se pone en contacto un compuesto de magnesio con un compuesto de organoaluminio para producir un complejo de aluminio-magnesio sólido, que a continuación se hace reaccionar con titanio tetravalente para proporcionar un catalizador sólido.

55 [0009] La patente de EE. UU. N.º 4.748.221 y la patente europea N.º 0 703 246 A1 describen un sistema catalizador en el que se hace reaccionar magnesio metálico con cloruro de butilo en un disolvente no polar. La reacción se inicia con Ti(OR)₄ y se mantiene mediante tratamiento adicional con TiCl₄/Ti(OR)₄/BuCl para producir un catalizador adecuado para la copolimerización de etileno en un procedimiento en fase gaseosa.

5 [0010] Las referencias descritas anteriormente están dirigidas a la mejora de catalizadores de titanio controlando el procedimiento de formación de catalizador sólido en un intento de lograr un sitio activo más homogéneo, lo que da lugar a un mayor control de la distribución de peso molecular y/o distribución de composición de ramificación de los polímeros resultantes. Dicho control es difícil con catalizadores soportados debido a que la formación del sitio activo está fuertemente influenciada por la interacción del complejo de titanio con la superficie heterogénea del soporte de haluro de magnesio. Este efecto es tan grande que el procedimiento de inmovilización del componente de titanio sobre el soporte de haluro de magnesio a menudo supera las propiedades de coordinación originales del componente de titanio. Los intentos de controlar el entorno de coordinación del componente de titanio a menudo no logran propiedades catalizadoras mejoradas porque los efectos de estas mejoras se pierden durante el procedimiento de inmovilización. Se ha requerido un control meticuloso del procedimiento de preparación del catalizador para garantizar una formación de sitio activo homogéneo durante la inmovilización en catalizador de Ziegler-Natta basado en haluro de titanio y magnesio.

15 [0011] Las patentes de EE. UU. N.ºs 6.500.906 B1 y 6.590.046 B2, por Kong *et al.*, describen un sistema catalizador que no requiere la inmovilización del componente de titanio sobre el soporte de haluro de magnesio antes de su uso. El sistema catalizador emplea una solución de metal de transición en fase líquida *in situ* con soporte de haluro de magnesio sólido. La solución de metal de transición se prepara haciendo reaccionar $Mg[AlR'(OR)_3]_2$ con un ligando quelante unido a nitrógeno (ligando N-quelato), tal como dialquilcarbodiimida, y a continuación con MX_4 como se describe en la ecuación (1), en la que M es Ti o Zr. Este procedimiento tiene la ventaja de no depender de un procedimiento de inmovilización complicado para garantizar las propiedades del catalizador mejoradas.

25 [0012] Existe la necesidad en la técnica de obtener sistemas catalizadores basados en titanio que pueden proporcionar polímeros que tengan distribuciones de peso molecular y/o distribuciones de composición controladas. Dichos catalizadores requerirán que las propiedades de coordinación de los complejos de titanio no se deterioren tras inmovilizar el complejo de titanio sobre un soporte de haluro de magnesio. Idealmente, los procedimientos para proporcionar dichos catalizadores no dependerán del control meticuloso del procedimiento de formación de catalizador, ya que dicho control es difícil y costoso de ejercer en el contexto de la utilización comercial a gran escala.

30 RESUMEN DE LA INVENCION

35 [0013] En consecuencia, es un objetivo de la presente invención proporcionar un sistema catalizador *in situ* que pueda producir polímeros que tengan distribuciones de peso molecular y/o distribuciones de composición controladas. Los procedimientos para producir catalizadores de la presente invención no dependen de un control meticuloso de un procedimiento de inmovilización. Los presentes catalizadores contienen un centro activo de metal de transición que no se deteriora por su interacción con la superficie de un soporte de haluro de magnesio.

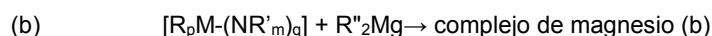
40 [0014] Un aspecto de la presente invención es un sistema catalizador eficaz para catalizar la (co)polimerización de α -olefina, de acuerdo con la reivindicación 1.

45 [0015] Todavía otro aspecto de la presente invención es un procedimiento de (co)polimerizar etileno y/o α -olefina poniendo en contacto una provisión de alimentación de etileno y/o α -olefina con un sistema catalizador descrito anteriormente. De acuerdo con un modo de realización, se cargan una solución del componente catalizador, un soporte de haluro de magnesio sólido y un cocatalizador de aluminio en un reactor para (co)polimerizar olefina. Debido a que el componente de metal de transición no se deposita sobre el soporte de haluro de magnesio antes de su uso, se minimiza la influencia de las propiedades superficiales del soporte en el centro activo de metal de transición. De forma alternativa, el componente catalizador y el soporte de haluro de magnesio se pueden mezclar en una solución que tiene una proporción de M'/Mg (M' = metal de transición) preseleccionada y la solución se puede cargar en un reactor de polimerización.

50 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

55 [0016] Como se usa en el presente documento, "(co)polimerización" se refiere tanto a homopolimerización como a copolimerización. Por ejemplo, se puede referir a la polimerización de etileno o la polimerización de una α -olefina. Se puede referir a la polimerización de diferentes α -olefinas para proporcionar copolímeros y también se puede referir a la copolimerización de etileno con una o más α -olefinas. Asimismo, el término "(co)polímero" incluye tanto homopolímero como copolímero. El término "componente catalizador" se refiere a un componente que potencia la actividad catalítica de un sistema catalizador en comparación con la actividad catalítica del sistema sin el componente. El sistema puede ser o no ser catalizador en ausencia del componente catalizador.

60 [0017] Un aspecto de la presente invención es un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, con el componente catalizador preparado mediante las etapas (a) a (b). Se prepara un complejo de magnesio (el producto de la etapa (b)) mediante la reacción consecutiva de un compuesto de alquilmetal del grupo 13 con una amina adecuada seguido de la reacción con un compuesto de alquilmagnesio (R''_2Mg). Esquemáticamente, las reacciones se pueden representar:



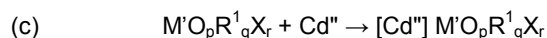
5 en las que M es un metal del grupo 13, R, R' y R'' son hidrocarburo, y m, n, p y q son números. De acuerdo con un modo de realización de la invención, R, R' y R'' son independientemente C₁₋₁₃, y pueden ser de cadena lineal, ramificada o cíclicos.

10 **[0018]** Las reacciones (a) y (b) se llevan a cabo típicamente en un disolvente no polar tal como un disolvente hidrocarbúrico. Los ejemplos de disolventes hidrocarbúricos incluyen hexano, heptano y tolueno. Típicamente, durante la reacción (a) se desprenden gas y calor leves, indicando la reacción del hidrógeno activo con el enlace alquilmetálico, provocando presumiblemente la eliminación de alcanos para formar [R_pM - (NR'_m)_q]. Dependiendo del carácter del hidrógeno activo, un cierto nivel de hidrógeno activo puede permanecer con la amina, proporcionando un aducto de ácido-base de Lewis [R_pM - (NR'_m)_q][H_nNR'_m]. Asimismo, el producto de (a) puede ser una mezcla [R_pM - (NR'_m)_q] y varias formas de [R_pM - (NR'_m)_q][H_nNR'_m]. Independientemente, el producto de (a) se puede usar en la
15 reacción (b) sin purificación o separación adicional de los productos de reacción. De acuerdo con un modo de realización, se añade dialquilmagnesio al producto de la reacción (a) y se agita la mezcla durante aproximadamente una hora. La temperatura de reacción es típicamente de 10 a aproximadamente 40 °C. El producto de la reacción (b) es típicamente muy soluble en un disolvente no polar y estable a temperatura ambiente. El producto en solución
20 obtenido de (b) se puede usar típicamente (en la reacción (d)) sin purificación o separación adicional.

25 **[0019]** Los ejemplos de compuestos de amina adecuados para la presente invención incluyen cualquier amina que contiene un enlace de hidrógeno-nitrógeno terminal. Los ejemplos de aminas particulares son aminas primarias o secundarias que contienen más de cuatro átomos de carbono, por ejemplo, butilamina, t-butilamina, hexilamina, heptilamina, dibutilamina, di-sec-butilamina, di-terc-butilamina, dihexilamina, dicitclohexilamina, piperidina y aminas aromáticas tales como anilina o derivados de anilina, incluyendo 2,6-dietilanilina, 2,6-di-terc-butilanilina.

30 **[0020]** Los compuestos metálicos de alquilmetal del grupo 13 adecuados para la presente invención son compuestos organometálicos que contienen enlaces alquilmetálicos reactivos y se representan por la fórmula R₃M, en la que M son elementos del grupo 13. Los ejemplos de compuestos alquilmetálicos preferentes incluyen trietilborano, tributilborano, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio, triocetilaluminio y trimetilgalio, trietilgalio, trimetilindio, trietilindio y sus derivados. La temperatura de reacción de (a) puede variar dependiendo del carácter del compuesto de amina, pero una temperatura de reacción de aproximadamente 10 a
35 aproximadamente 40 °C es suficiente típicamente para evitar una evolución enérgica del calor. Los ejemplos de compuestos de dialquilmagnesio adecuados para (b) incluyen butiloxilomagnesio, dibutilmagnesio y butiletilmagnesio.

40 **[0021]** El complejo de metal de transición de la presente invención se forma por medio de la reacción (c), que se puede desarrollar en paralelo con las reacciones (a) y (b). El complejo de metal de transición se prepara haciendo reaccionar un compuesto de metal de transición temprana con un compuesto de dieno cíclico (Cd"). Los compuestos de metales de transición temprana típicos, de acuerdo con la presente invención, se representan por la fórmula M'¹O_pR¹_qX_r en la que R¹ es alquilo, X es halógeno, por ejemplo, Cl, F o Br, y p, q y r son números de 0 a 4 y M' es Ti, Zr o V. La reacción (c) se puede representar esquemáticamente:



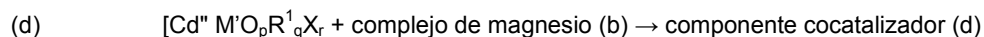
45 **[0022]** La reacción (c) se lleva a cabo típicamente en un disolvente no polar tal como un disolvente hidrocarbúrico. Los ejemplos de disolventes hidrocarbúricos incluyen hexano, heptano y tolueno. Los compuestos de metal de transición son ácidos de Lewis y los compuestos de dieno cíclico son básicos. La reacción (c) puede dar como resultado un aducto de ácido-base o simplemente puede proporcionar una mezcla del haluro de titanio y del dieno cíclico. Independientemente, la mezcla resultante se puede usar en la siguiente etapa (d) sin separación o purificación adicional.

50 **[0023]** La proporción de metal de transición con respecto a dieno cíclico (Cd") en la reacción (c) es típicamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0 y la reacción tiene lugar típicamente a temperatura ambiente en de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 horas. Los ejemplos de compuestos de metales de transición temprana adecuados para la etapa (c) incluyen Ti(OCH₃)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(OC₄H₉)Cl₃, Ti(OC₈H₁₇)Cl₃, Ti(OCH₃)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(OC₄H₉)₂Cl₂, Ti(OC₈H₁₇)Cl₃, Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₄H₉)₄. Los compuestos de titanio preferentes particulares son compuestos de alcoxihaluro de titanio que contienen ligandos alcoxi que tienen 4 o más
60 átomos de carbono.

[0024] Los compuestos de dieno cíclico incluyen cualquier compuesto orgánico que contiene un dieno conjugado o no conjugado en una estructura de anillo cíclico. Dichas estructuras de anillo incluyen ciclopentadieno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, ciclooctadieno y sus derivados. Los ejemplos de compuestos de dieno cíclico particulares adecuados para la presente invención incluyen ciclopentadieno, indeno, fluoreno, metilciclopentadieno, dimetilciclopentadieno, trimetilciclopentadieno, tetrametilciclopentadieno, pentametilciclopentadieno, (t-

butil)ciclopentadieno, metiletilciclopentadieno, trimetilsililciclopentadieno, trietilciclopentadieno, 1,3-ciclohexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,3-cicloheptadieno, cicloheptatrieno, 1,3-ciclooctadieno y 1,5-ciclooctadieno. Los compuestos de dieno cíclico particularmente preferentes tienen de 4 a 9 átomos de carbono.

- 5 **[0025]** La mezcla del compuesto de metal de transición-dieno cíclico preparado en la etapa (c) con el complejo de magnesio preparado en la etapa (b) proporciona el componente catalizador de la presente invención. Esquemáticamente, esto se muestra mediante:



- 10 **[0026]** De acuerdo con un modo de realización, se añade complejo de magnesio (b) lentamente a la mezcla de compuesto de haluro de titanio-dieno cíclico hasta que la proporción molar de Mg/Ti es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura baja, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 °C y típicamente se deja que reaccione durante aproximadamente 3 horas o más. Durante el transcurso de la reacción, precipita el alcóxido de magnesio o el haluro de magnesio y el componente catalizador permanece en solución. Típicamente, se usa un disolvente hidrocarbúrico alifático y se puede usar la solución de componente catalizador resultante directamente en una polimerización sin separación o purificación adicional.

- 15 **[0027]** El sistema catalizador de la presente invención comprende típicamente un soporte de haluro de magnesio, a pesar de que el componente catalizador no está típicamente inmovilizado sobre el soporte de haluro de magnesio antes de introducir el componente catalizador en un reactor de polimerización. Típicamente, se inyecta un soporte de haluro de magnesio en el reactor de (co)polimerización de manera separada de la solución del componente catalizador de metal de transición. De forma alternativa, se puede mezclar un soporte de haluro de magnesio con una solución del componente catalizador de metal de transición para proporcionar una solución que tenga una proporción de M'/Mg (M' = metal de transición) predeterminada, que se puede inyectar en un reactor de (co)polimerización.

- 20 **[0028]** Como se usa en el presente documento, "soporte de haluro de magnesio" se refiere a haluro de magnesio que es adecuado para propósitos catalíticos. Son conocidos en la técnica varios procedimientos para preparar especies de haluro de magnesio adecuadas y cualquiera de estos procedimientos se puede emplear para la presente invención. Por ejemplo, un soporte de haluro de magnesio esférico se puede obtener haciendo reaccionar una solución de R_2Mg con haluro de alquilo en un disolvente mixto de éter y heptano, como se describe en la patente de EE. UU. N.º 4.987.212, la patente de EE. UU. N.º 5.091.353, describe la reacción de una solución de haluro de magnesio, en un disolvente mixto de alcohol e hidrocarburo con compuestos de alquilaluminio para producir un soporte de haluro de magnesio que contiene aluminio. La patente de EE. UU. 5.990.034, describe un procedimiento para preparar un soporte de haluro de magnesio haciendo reaccionar alquilmagnesio y alquilaluminio con compuestos de clorosilano que tienen enlaces Si-H.

- 25 **[0029]** De acuerdo con otro modo de realización de la invención, se puede usar un material portador inorgánico tal como sílice que contiene magnesio como soporte. Por ejemplo, la patente de EE. UU. N.º 5.192.731 describe un procedimiento para preparar la sílice que contiene magnesio poniendo en contacto sílice con un compuesto de organoaluminio, haciendo reaccionar la especie resultante con una solución de haluro de magnesio disuelta en un disolvente de hidrocarburo/alcohol y tratándola con un compuesto organometálico reductor.

- 30 **[0030]** Un soporte de haluro de magnesio adecuado también se puede sintetizar haciendo reaccionar magnesio metálico en polvo con un haluro de alquilo. Una reacción de este tipo se puede iniciar en presencia de alcóxido de aluminio o alcóxido de circonio en un disolvente no polar. Una vez iniciada, la reacción genera un sólido de haluro de magnesio. Típicamente, la reacción se inicia en presencia de $Al(OR')_3$ o $Zr(OR)_n X_{4-n}$ a una temperatura de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 100 °C. La reacción se puede mantener alimentándola continuamente con haluro de alquilo y la cantidad apropiada de $Al(OR)_3$ o $Zr(OR)_n X_{4-n}$ hasta que se consuma todo el magnesio en polvo. Se puede usar una pequeña cantidad de un compuesto químico orgánico dador de electrones tal como un éster o alcoxisilano para controlar el tamaño de partícula del soporte de haluro de magnesio. Después de consumir el magnesio en polvo, la mezcla de reacción se agita típicamente a de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 100 °C durante 1-4 horas adicionales para completar la formación de un soporte de haluro de magnesio.

- 35 **[0031]** El sistema catalizador *in situ* de la presente invención comprende típicamente un cocatalizador de alquilaluminio. El cocatalizador de alquilaluminio se usa en una cantidad eficaz para favorecer la actividad de (co)polimerización del componente catalizador. Típicamente, la cantidad de cocatalizador de alquilaluminio usada es suficiente para dar una proporción molar de Al/Ti de aproximadamente 2 a aproximadamente 500, más típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 e incluso más típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 30. Los ejemplos de cocatalizadores de alquilaluminio adecuados incluyen trialquilaluminios, por ejemplo, trietilaluminio, tributilaluminio, trioctilaluminio, trimetilaluminio; haluros de dialquilaluminio, por ejemplo, cloruro de dietilaluminio y cloruro de dibutilaluminio; y sesquicloruro de alquilaluminio, por ejemplo, sesquicloruro de etilaluminio y sesquicloruro de butilaluminio.

- 40 **[0032]** El sistema catalizador *in situ* de la presente invención se puede usar para polimerizar etileno o copolimerizar

etileno con α -olefinas que tienen típicamente de 3 a 10 átomos de carbono, más típicamente de 4 a 10 átomos de carbono, en presencia de cocatalizador de aluminio organometálico. Los ejemplos de α -olefinas adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno. La proporción de alimentación del componente catalizador de metal de transición y del soporte de haluro de magnesio sólido proporciona típicamente una proporción de M/Mg en el reactor de polimerización de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2,0. La polimerización de etileno o copolimerización de etileno con una α -olefina se puede realizar en fase líquida o vapor en presencia o ausencia de un disolvente de polimerización inerte. La temperatura de polimerización que usa el sistema catalizador de la presente invención es típicamente de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 °C. La presión de polimerización puede ser desde presión atmosférica hasta aproximadamente 100 kg/cm²-G, y típicamente es de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 kg/cm²-G. La polimerización o copolimerización que usa el sistema catalizador de la presente invención se puede realizar en presencia de hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero.

[0033] Una de las medidas de la distribución de peso molecular de una resina es la proporción de flujo de fusión (MFR), que es la proporción del índice de fusión de alta carga (HLMI o $I_{21,6}$) con respecto al índice de fusión (MI o $I_{2,16}$). En el presente documento MFR se define como:

$$\text{MFR} = I_{21,6}/I_{2,16}$$

[0034] Para una resina típica, MFR tiende a aumentar según disminuye MI ($I_{2,16}$) y el valor de MFR tiende a disminuir según aumenta MI ($I_{2,16}$). Se cree que la proporción de flujo de fusión es una indicación de la distribución de peso molecular del polímero con un valor más alto que corresponde a una distribución de peso molecular más amplia. Las resinas que tienen valores de MFR relativamente bajos para un MI ($I_{2,16}$) dado tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha. Las resinas de LLDPE que tienen valores de MFR relativamente bajos producen películas con mejores propiedades de resistencia que las resinas con valores de MFR altos.

[0035] El componente catalizador de la presente invención, en presencia de un cocatalizador de alquilaluminio habitual, puede polimerizar copolímero de etileno que tiene una distribución de peso molecular estrecha y una distribución de composición de ramificación mejorada, como se indica mediante las MFR más pequeñas (21,6 kg/2,16 kg) y puntos de fusión más bajos que el copolímero preparado con catalizadores comparativos. Además, el componente catalítico de la presente invención muestra una respuesta del comonomero mejorada mostrada por una menor densidad del polímero resultante que los polímeros producidos usando catalizadores de referencia en la misma relación proporción de comonomero/etileno. El sistema catalizador *in situ* de la presente invención es útil para la producción de resina de LLDPE que tiene una densidad de 0,910 a 0,960 g/cm³ a partir de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 10 carbonos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

[0036] Preparación del componente catalizador. *Etapas (a) y (b).* Se colocó una disolución de 100 ml de hexano de 1 mol de trietilaluminio (100 mmol) en un matraz de 200 ml y se añadieron lentamente 200 mmol de dicalohexilamina a lo largo de 30 minutos. La agitación durante 1 hora proporcionó una solución de aluminio amarillo pálido. Se añadió solución de dibutilmagnesio (50 mmol, en heptano) a la solución de aluminio amarillo pálido. Se desprenden gas y calor leves y se obtuvo una solución amarilla transparente. Se continuó con la agitación durante 6 horas a temperatura ambiente. Se usó esta solución de hexano para la etapa (d), a continuación.

[0037] *Etapas (c).* Se colocaron $\text{TiCl}_3(\text{OC}_8\text{H}_{17})$ (50 mmol) y 100 ml de hexano en un matraz de 500 ml y se añadieron 50 mmol de indeno para precipitar un sólido marrón. Después de agitar durante 30 minutos a temperatura ambiente, se decantó la parte líquida y se lavó el sólido marrón con 100 ml de hexano.

[0038] *Etapas (d).* Se añadió la solución del complejo de magnesio de la etapa (b) (50 mmol de Mg) a la suspensión sólida marrón en hexano obtenida de la etapa (c) y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 6 horas para obtener una solución marrón y un sólido amarillo. Se recogió la parte de solución de color marrón y se usó como componente catalizador de metal de transición sin ninguna purificación adicional. Los resultados del análisis muestran que la solución contiene 0,2 mmol de Ti por 1 ml de solución, es decir, es de 0,2 M en Ti.

[0039] Preparación de soporte de haluro de magnesio. Se mezcló ZrCl_4 (30 mmol) con 100 ml de hexano y se hizo reaccionar con 120 mmol de 2-etilhexanol a temperatura ambiente durante 1 hora para preparar una solución de circonio marrón pálido. Se introdujeron sucesivamente magnesio en polvo (3,2 g), 10 ml de cloruro de butilo, 400 ml de hexano y 0,23 g de yodo en un matraz de vidrio de 1 litro, y se añadió una cantidad de 6 mmol de Zr de solución de circonio preparada anteriormente. Se calentó la mezcla hasta 60 °C para iniciar la reacción en el transcurso de 1 hora, seguido por la adición lenta de 15 ml de cloruro de n-butilo en el transcurso de 4 horas. Al final de la adición, se agitó la mezcla de reacción durante 2 horas adicionales a 70 °C antes de que se enfriase hasta temperatura ambiente (20 °C). Se lavó el precipitado obtenido tres veces con hexano para proporcionar un soporte de haluro de magnesio sólido de tipo gránulo que tenía un tamaño de partícula promedio de 50 μm .

[0040] Polimerización de etileno. Se purgó un reactor de autoclave de 2,0 litros con nitrógeno y se cargó con 1000 ml de hexano purificado. Se elevó la temperatura hasta 65 °C, y se inyectaron 2,0 mmol de $(n-C_8H_{17})_3Al$, 0,05 g de soporte de haluro de magnesio y 0,1 mmol del componente catalizador en hexano. Se presurizó la autoclave a 110,3 kPa (16 psi) con hidrógeno y se elevó la presión total hasta 620,5 kPa (90 psi) con etileno. Se llevó a cabo la polimerización a 85 °C durante 1 hora. Después de la polimerización, se filtró la suspensión polimérica y se secó el polímero. La densidad aparente de polímero era de 0,32. Se resumen los resultados de polimerización en la tabla 1.

[0041] Copolimerización de etileno/1-hexeno. Se purgó un reactor de autoclave de 2,0 litros con nitrógeno y se cargó con 1000 ml de hexano purificado. Se inyectó 1-hexeno (60 ml) y se elevó la temperatura hasta 65 °C y se inyectaron $(n-C_8H_{17})_3Al$ (2,0 mmol), 0,05 g de soporte de haluro de magnesio y 0,1 mmol del componente catalizador de titanio en hexano. Se presurizó la autoclave a 110,3 kPa (16 psi) con hidrógeno y entonces se elevó la presión total hasta 620,5 kPa (90 psi) con etileno. Se llevó a cabo la polimerización a 85 °C durante 30 min. Después de la polimerización, se añadió metanol para desactivar la reacción y la suspensión polimérica se filtró y se secó. Se resumen los resultados de polimerización en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 2

[0042] Preparación del componente catalizador. Se preparó el componente catalizador de titanio de acuerdo con las etapas (a)-(d) descritas para el ejemplo 1.

[0043] Preparación de soporte de haluro de magnesio. Se preparó un soporte sólido de haluro de magnesio que contenía aluminio de acuerdo con la patente de EE. UU. N.º 5.091.353. En resumen, se hicieron reaccionar 4,8 g de cloruro de magnesio anhidro, 23 ml de alcohol 2-etilhexílico y 200 ml de decano a 140 °C durante 3 horas para proporcionar una solución transparente que contenía cloruro de magnesio. Mientras se agitaba la solución, se añadió una solución mixta de 7,1 ml de trietilaluminio y 45 ml de decano a 20 °C durante 30 minutos. A continuación, se calentó la mezcla hasta 80 °C en el transcurso de 2,5 horas y se mantuvo a 80 °C durante 1 hora más. Se dejó que la suspensión resultante sedimentara. Se retiró el sobrenadante y se añadieron 200 ml de decano y 6,3 ml (50 mmol) de cloruro de dietilaluminio al sólido restante. Se hizo reaccionar la mezcla a 80 °C durante 1 hora y luego se separó la parte sólida mediante filtración y se lavó una vez con 100 ml de decano para proporcionar un soporte sólido de cloruro de magnesio.

[0044] (Co)polimerización de etileno y etileno/1-hexeno. Se llevó a cabo la polimerización de la misma manera que en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 3

[0045] Preparación del componente catalizador. Se preparó el componente catalizador de titanio de acuerdo con las etapas (a)-(d) descritas para el ejemplo 1.

[0046] Preparación de un soporte de haluro de magnesio. Se preparó un soporte sólido de haluro de magnesio que contenía aluminio de acuerdo con la patente de EE. UU. N.º 5.106.804. En resumen, se mezclaron 200 ml de hexano con 172 ml de solución de butilcloromagnesio 0,865 M en heptano y 60 ml de éter diisoamílico. Después se calentó el reactor hasta 50 °C y se añadieron 32 ml de cloruro de terc-butilo gota a gota durante el transcurso de 3 horas. Al final de esta adición, se mantuvo la suspensión a 50 °C durante 2 horas y se lavó el precipitado obtenido seis veces con hexano para proporcionar un soporte de haluro de magnesio sólido.

(Co)polimerización de etileno y etileno/1-hexeno. Se llevó a cabo la polimerización de la misma manera que en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 4

[0048] Preparación del componente catalizador. Se preparó el componente catalizador de titanio de acuerdo con las etapas (a)-(d) descritas para el ejemplo 1.

[0049] Preparación de un soporte de haluro de magnesio. Se introdujeron sucesivamente magnesio en polvo (3,2 g), 400 ml de hexano y 0,23 g de yodo en un matraz de vidrio de 1 litro, y se calentó la mezcla hasta 80 °C, con agitación. Cuando la temperatura alcanzó 80 °C, se introdujeron rápidamente tri(sec-butoxi)aluminio (0,83 g) y 0,94 ml de benzoato de etilo, seguido por la adición lenta de 30 ml de cloruro de n-butilo en el transcurso de 4 horas. Se agitó la mezcla de reacción a 80 °C durante 2 horas adicionales y después se enfrió hasta temperatura ambiente (20 °C). Se lavó el precipitado obtenido con hexano (3 x 400 ml cada vez) para proporcionar un soporte de haluro de magnesio sólido.

[0050] (Co)polimerización de etileno y etileno/1-hexeno. Se llevó a cabo la polimerización de la misma manera que en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 5-7

5 **[0051] Preparación del componente catalizador.** Se preparó el componente catalizador de titanio de acuerdo con las etapas (a)-(d) descritas para el ejemplo 1 excepto que el tricloruro de 2-etilhexoxi-titanio se reemplazó por los siguientes compuestos de titanio:

Ejemplo	Compuesto de titanio
5	Ti(OBu) ₂ Cl ₂
6	Ti(OBu)Cl ₃
7	Ti(OEt)Cl ₃

10 **[0052] Preparación de un soporte de haluro de magnesio.** Se preparó soporte de haluro de magnesio como se describe para el ejemplo 1.

[0053] (Co)polimerización de etileno y etileno/1-hexeno. Se llevó a cabo la polimerización de la misma manera que en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 8

15 **[0054] Preparación del componente catalizador.** Se preparó el componente catalizador de titanio de acuerdo con las etapas (a)-(d) descritas para el ejemplo 1 excepto que se usaron 100 mmol de terc-butilamina en lugar de 200 mmol de dicitclohexilamina.

20 **[0055] Preparación de un soporte de haluro de magnesio.** Se preparó soporte de haluro de magnesio como se describe para el ejemplo 1.

[0056] (Co)polimerización de etileno y metileno/1-hexeno. Se llevó a cabo la polimerización de la misma manera que en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 9-12

25 **[0057] Preparación del componente catalizador.** Se preparó el componente catalizador de titanio de acuerdo con las etapas (a)-(d) descritas para el ejemplo 1, excepto que el indeno se reemplazó por los siguientes compuestos de dieno cíclico:

Ejemplo	Dieno cíclico
Ejemplo 9	pentametilciclopentadieno
Ejemplo 10	(t-butil)ciclopentadieno
Ejemplo 11	1,3-ciclohexadieno
Ejemplo 12	1,5-ciclooctadieno

35 **[0058] Preparación de un soporte de haluro de magnesio.** Se preparó soporte de haluro de magnesio como se describe para el ejemplo 4.

[0059] (Co)polimerización de etileno y etileno/1-hexeno. Se llevó a cabo la polimerización de la misma manera que en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo 13-15

40 **[0060] Preparación del componente catalizador.** Se preparó el componente catalizador de titanio de acuerdo con las etapas (a)-(d) descritas para el ejemplo 1, excepto que el trietilaluminio se reemplazó por los siguientes compuestos de metal-alquilo del grupo 13.

Ejemplo	Metal-alquilo del grupo 13, R ₃ M
Ejemplo 13	Trietilboro, Et ₃ B
Ejemplo 14	Trimetilaluminio, Me ₃ Al

Ejemplo 15	Trimetilindio, Me ₃ In
------------	-----------------------------------

[0061] Preparación de un soporte de haluro de magnesio. Se preparó soporte de haluro de magnesio como se describe para el ejemplo 4.

- 5 **[0062] (Co)polimerización de etileno y etileno/1-hexeno.** Se llevó a cabo la polimerización de la misma manera que en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo comparativo 1

- 10 **[0063] Preparación de componente catalizador y la polimerización de etileno.** Se preparó el soporte de haluro de magnesio de la misma manera que en el ejemplo 1. Se usó tetracloruro de titanio como una solución catalizadora de titanio de control para la polimerización *in situ*. Se purgó un reactor de autoclave de 2,0 litros con nitrógeno y se cargó con 1000 ml de hexano purificado. Después de que se elevase la temperatura hasta 65 °C, se inyectaron 2,0 mmol de (n-C₈H₁₇)₃Al, 0,05 g de soporte de haluro de magnesio, y 0,1 mmol de TiCl₄. Se presurizó la autoclave a 110,3 kPa (16 psi) con hidrógeno y se presurizó adicionalmente hasta 620,5 kPa (90 psi) con etileno. Se llevó a cabo la polimerización a 85 °C durante 1 hora. Después de la polimerización, la suspensión de polímero se filtró y el polímero se secó para obtener 20 g de polímero. El producto era una mezcla de morfología en forma de cadena y forma de grano que tenía una densidad aparente de polímero de 0,11. A partir de este ejemplo, está claro que, sin usar el complejo de titanio de la presente invención, el componente de haluro de titanio regular no es adecuado para la polimerización *in situ*. Los resultados se enumeran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo comparativo 2

- 25 **[0064]** Se preparó un soporte de haluro de magnesio de la misma manera que en el ejemplo 1. Se colocó el soporte de magnesio (3,0 g) en un matraz de 500 ml con 150 ml de hexano. Se añadió (n-octil)₃Al (6 mmol) y se agitó durante 6 horas a temperatura ambiente. Se añadió TiCl₃(2-etilhexoxi) (6 mmol) y se agitó la mezcla de suspensión durante 1 hora a temperatura ambiente. Después de la reacción, se decantó la parte de la solución y se lavó con 500 ml de hexano. El análisis muestra que contiene un 4,2 % de Ti.
- 30 **[0065] (Co)polimerización de etileno y etileno/1-hexeno.** Se llevó a cabo la polimerización de la misma manera que en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en las tablas 1 y 2.

Ejemplo comparativo 3

- 35 **[0066]** Se preparó un catalizador de acuerdo con la patente de EE. UU. N.º 4.748.221. Se introdujeron sucesivamente magnesio en polvo (3,2 g), 400 ml de hexano y 0,43 g de yodo en un matraz de vidrio de 1 litro y se calentó la mezcla hasta 80 °C. Cuando la temperatura alcanzó los 80 °C, se añadieron 3,3 g de tetracloruro de titanio y 5,0 g de tetrapropiltitanato, se añadieron lentamente 30 ml de cloruro de n-butilo a lo largo de 4 horas. Se agitó la mezcla de reacción obtenida durante unas 2 horas adicionales a 80 °C, luego se enfrió hasta temperatura ambiente (20 °C). Se lavó el precipitado sólido con hexano tres veces para proporcionar un componente catalizador comparativo.

45 **[0067] (Co)polimerización de etileno y etileno/1-hexeno.** Se llevó a cabo la polimerización de la misma manera que en el ejemplo 1 y los resultados se enumeran en las tablas 1 y 2.

Tabla 1. Resultados de polimerización de etileno

Ejemplo	Rendimiento (g)	M.I. (2,16)	MFR*	B/D (g/cm ³)	Polímero APS (µm)	Forma
1	103 g	0,8	26,5	0,33	620	Gránulo
2	130 g	1,1	25,3	0,42	410	Esférico
3	95 g	0,7	25,9	0,40	650	Esférico
4	107 g	1,3	26,1	0,32	350	Gránulo
5	110 g	1,0	26,0	0,32	630	Gránulo
6	115 g	1,5	25,0	0,33	640	Gránulo
7	105 g	1,2	25,1	0,32	650	Gránulo
8	120 g	0,9	26,0	0,31	640	Gránulo
9	90 g	0,5	26,0	0,32	560	Gránulo

10	95 g	0,8	27,0	0,30	570	Gránulo
11	98 g	0,6	26,5	0,33	590	Gránulo
12	88 g	1,1	25,7	0,31	540	Gránulo
13	102 g	1,3	25,4	0,32	620	Gránulo
14	130 g	1,2	26,1	0,35	670	Gránulo
15	93 g	0,8	25,3	0,31	620	Gránulo
Comp-1	20 g	0,1	47	0,13	-	Forma de cadena
Comp-2	143 g	1,91	38,2	0,30	630	Gránulo
Comp-3	109 g	1,31	32,1	0,31	620	Gránulo
(*) MFR = $l_{21,6}/l_{2,16}$						

Tabla 2. Resultados de copolimerización de etileno/1-hexeno

Ejemplo	Rendimiento (g)	M.I. (2,16)	MFRR	Densidad de polímero (g/cm ³)
1	85 g	1,0	25,0	0,9250
2	101 g	1,1	25,1	0,9255
3	84 g	1,2	25,3	0,9260
4	94 g	1,3	25,7	0,9245
5	82 g	1,7	24,2	0,9243
6	81 g	1,3	24,9	0,9235
7	86 g	1,8	24,0	0,9224
8	79 g	1,1	25,5	0,9238
9	82 g	0,9	26,1	0,9225
10	85 g	1,2	25,1	0,9236
11	81 g	1,5	24,6	0,9231
12		0,7	26,5	0,9250
13	82 g	1,2	24,3	0,9220
14	105 g	1,1	24,5	0,9223
15	78 g	0,9	25,2	0,9210
Comp-1	10 g	0,3	45	0,9362
Comp-2	101 g	2,5	32,2	0,9330
Comp-3	82 g	1,857	30,41	0,9301

5 **[0068]** Un experto en la técnica apreciará que la presente invención proporciona un sistema catalizador que satisface completamente los objetos, objetivos, y ventajas expuestos anteriormente. En particular, se divulga un sistema catalizador eficaz para catalizar la (co)polimerización de α -olefina.

10 **[0069]** De acuerdo con un modo de realización, el sistema catalizador es de acuerdo con la reivindicación 1. De acuerdo con un modo de realización, R₃M se selecciona del grupo que consiste en trietilborano, tributilborano, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, y trimetilgalio, trietilgalio, trimetilindio, y trietilindio y la amina se selecciona del grupo que consiste en butilamina, t-butilamina, hexilamina, heptilamina, dibutilamina, di-sec-butilamina, di-terc-butilamina, dihexilamina, dicitlohexilamina, piperidina, anilina, 2,6-dietilanilina y 2,6-di-terc-butilanilina. Las aminas particularmente adecuadas que tienen un enlace nitrógeno-hidrógeno son aminas cíclicas, por ejemplo, piperidina, pirrolidina, pirroldiciclohexilamina, dicitlohexilamina, dicitloheptilamina y dicitlooctilamina. De acuerdo con un modo de realización de la invención, el compuesto de

15

dialquilmagnesio se selecciona del grupo que consiste en butiloctilmagnesio, dibutilmagnesio y butiletilmagnesio y el compuesto que contiene un grupo dieno cíclico se selecciona de ciclopentadieno, indeno, (t-butil)ciclopentadieno, metiletilciclopentadieno, 1,3-ciclohexadieno y 1,5-ciclooctadieno.

- 5 **[0070]** El sistema catalizador de la presente invención comprende un soporte de haluro de magnesio sólido y un cocatalizador de alquilaluminio. Los ejemplos de cocatalizadores de alquilaluminio adecuados son los seleccionados del grupo que consiste en trietilaluminio, tributilaluminio, trioctilaluminio y trimetilaluminio.
- 10 **[0071]** Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento de (co)polimerizar α -olefina, usando el sistema catalizador divulgado en el presente documento. De acuerdo con un modo de realización, se usa una solución hidrocarbúrica que contiene el complejo de metal de transición temprana y el dieno cíclico *in situ* con un soporte sólido de haluro de magnesio y un cocatalizador de alquilaluminio para (co)polimerizar α -olefina. El sistema catalizador de la presente invención produce polietileno con una distribución de peso molecular estrecha y una distribución de composición estrecha.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema catalizador eficaz para catalizar la (co)polimerización de α -olefina, comprendiendo el sistema catalizador un componente catalizador preparado:
- 5 (a) haciendo reaccionar un compuesto que tiene la fórmula R_3M con una amina que tiene un enlace nitrógeno-hidrógeno terminal y que contiene cuatro o más átomos de carbono, en la que R es un hidrocarburo C_{1-13} y M se selecciona del grupo que consiste en aluminio, boro, galio e indio;
- 10 (b) haciendo reaccionar el producto de (a) con un compuesto de dialquilmagnesio;
- (c) haciendo reaccionar un compuesto que contiene un grupo dieno cíclico con un compuesto de metal de transición temprana, en el que el compuesto de metal de transición temprana tiene la fórmula $M'O_pR^1_qX_r$, en la que R^1 es alquilo, X es halógeno, y p, q y r son números de 0 a 4, y M' es Ti; y
- 15 (d) haciendo reaccionar el producto de (b) con el producto de (c);
- en el que dicho sistema catalizador comprende además un soporte de haluro de magnesio sólido y un cocatalizador de alquilaluminio, y en el que las reacciones (a) y (b) se llevan a cabo en un disolvente no polar.
- 20 2. El sistema catalizador de la reivindicación 1, en el que R_3M se selecciona del grupo que consiste en trietilborano, tributilborano, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio y trimetilgalio, trietilgalio, trimetilindio y trietilindio.
- 25 3. El sistema catalizador de la reivindicación 1, en el que la amina que tiene un enlace nitrógeno-hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en butilamina, t-butilamina, hexilamina, heptilamina, dibutilamina, di-sec-butilamina, di-terc-butilamina, dihexilamina, dicitclohexilamina, piperidina, anilina, 2,6-dietilanilina y 2,6-di-terc-butilanilina.
- 30 4. El sistema catalizador de la reivindicación 1, en el que la amina que tiene un enlace nitrógeno-hidrógeno es una amina cíclica.
5. El sistema catalizador de la reivindicación 1, en el que la amina que tiene un enlace nitrógeno-hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en piperidina, pirrolidina y pirrol.
- 35 6. El sistema catalizador de la reivindicación 1, en el que la amina que tiene un enlace nitrógeno-hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en dicitclopentilamina, dicitclohexilamina, dicitcloheptilamina y dicitclooctilamina.
- 40 7. El sistema catalizador de la reivindicación 1, en el que el compuesto de dialquilmagnesio se selecciona del grupo que consiste en butilocilmagnesio, dibutilmagnesio y butileilmagnesio.
8. El sistema catalizador de la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene un grupo dieno cíclico se selecciona de ciclopentadieno, indeno, (t-butil)-ciclopentadieno, metiletilciclopentadieno, 1,3-ciclohexadieno y 1,5-ciclooctadieno.
- 45 9. El sistema catalizador de la reivindicación 1, en el que el compuesto de metal de transición temprana se selecciona del grupo que consiste en $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_8H_{17})Cl_3$, $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(OC_8H_{17})Cl_3$, $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$.
- 50 10. El sistema catalizador de la reivindicación 1, en el que el cocatalizador de alquilaluminio se selecciona del grupo que consiste en trietilaluminio, tributilaluminio, trioctilaluminio y trimetilaluminio.
11. El sistema catalizador de la reivindicación 1, que comprende además un disolvente hidrocarbúrico.
- 55 12. Un procedimiento de (co)polimerizar α -olefina, comprendiendo el procedimiento poner en contacto una provisión de alimentación de α -olefina con un sistema catalizador eficaz para catalizar la (co)polimerización de α -olefina, en el que el sistema catalizador comprende un componente catalizador preparado:
- 60 (a) haciendo reaccionar un compuesto que tiene la fórmula R_3M con una amina que tiene un enlace nitrógeno-hidrógeno terminal y que contiene cuatro o más átomos de carbono, en la que R es un hidrocarburo C_{1-13} y M se selecciona del grupo que consiste en aluminio, boro, galio e indio;
- (b) haciendo reaccionar el producto de (a) con un compuesto de dialquilmagnesio;
- 65 (c) haciendo reaccionar un compuesto que contiene un grupo dieno cíclico con un compuesto de metal de

transición temprana, en el que el compuesto de metal de transición temprana tiene la fórmula $M'O_pR^1_qX_r$, en la que R^1 es alquilo, X es halógeno, y p, q y r son números de 0 a 4, y M' es Ti; y

(d) haciendo reaccionar el producto de (b) con el producto de (c);

5 en el que dicho sistema catalizador comprende además un soporte de haluro de magnesio sólido y un cocatalizador de alquilaluminio, y en el que las reacciones (a) y (b) se llevan a cabo en un disolvente no polar.

- 10 **13.** El procedimiento de la reivindicación 12, en el que R_3M se selecciona del grupo que consiste en trietilborano, tributilborano, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio y trimetilgalio, trietilgalio, trimetilindio y trietilindio.
- 15 **14.** El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la amina que tiene un enlace nitrógeno-hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en butilamina, t-butilamina, hexilamina, heptilamina, dibutilamina, di-sec-butilamina, di-terc-butilamina, dihexilamina, dicitclohexilamina, piperidina, anilina, 2,6-dietilanilina y 2,6-di-terc-butilanilina.
- 20 **15.** El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la amina que tiene un enlace nitrógeno-hidrógeno es una amina cíclica.
- 16.** El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la amina que tiene un enlace nitrógeno-hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en piperidina, pirrolidina y pirrol.
- 25 **17.** El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la amina que tiene un enlace nitrógeno-hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en dicitclopentilamina, dicitclohexilamina, dicitcloheptilamina y dicitclooctilamina.
- 30 **18.** El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el compuesto de dialquilmagnesio se selecciona del grupo que consiste en butiloctilmagnesio, dibutilmagnesio y butiletilmagnesio.
- 19.** El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el compuesto que contiene un grupo dieno cíclico se selecciona de ciclopentadieno, indeno, (t-butil)-ciclopentadieno, metiletilciclopentadieno, 1,3-ciclohexadieno y 1,5-ciclooctadieno.
- 35 **20.** El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el compuesto de metal de transición temprana se selecciona del grupo que consiste en $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_8H_{17})Cl_3$, $Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$, $Ti(OC_8H_{17})Cl_3$, $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$.
- 40 **21.** El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el cocatalizador de alquilaluminio se selecciona del grupo que consiste en trietilaluminio, tributilaluminio, trioctilaluminio y trimetilaluminio.