

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 631**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/651** (2006.01)

**C08F 4/655** (2006.01)

**C08F 4/02** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2013** **E 13165940 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018** **EP 2799456**

54 Título: **Catalizadores de Ziegler-Natta soportados modificados con donador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.04.2019**

73 Titular/es:  
**BOREALIS AG (100.0%)**  
**Wagramerstrasse 17-19**  
**1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:  
**SAEED, IRFAN;**  
**KOKKO, ESA;**  
**WALDVOGEL, PÄIVI;**  
**MUSTONEN, MARJA y**  
**GAROFF, THOMAS**

74 Agente/Representante:  
**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

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

**ES 2 709 631 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

Catalizadores de Ziegler-Natta soportados modificados con donador

La presente invención se refiere a un nuevo procatalizador, su preparación y su uso en la preparación de un homopolímero y un copolímero de etileno.

- 5 Los catalizadores de Ziegler Natta, como los catalizadores de Ziegler-Natta soportados, son bien conocidos en la técnica. También se sabe que dichos catalizadores pueden usarse en procesos de polimerización para producir copolímeros de etileno. Se ha desarrollado una gran variedad de catalizadores de Ziegler-Natta para satisfacer las diferentes demandas en la polimerización por catálisis. Un requisito en la polimerización de polietileno es obtener un
- 10 polímero con una distribución de pesos moleculares bastante estrecha. Otros requisitos importantes son alta actividad y buena respuesta de comonómero. Un catalizador de Ziegler-Natta que contiene tetrahidrofurano como donador de electrones muestra una buena respuesta de comonómero y permite producir copolímeros de etileno con una distribución de pesos moleculares estrecha. Sin embargo, su actividad tiende a disminuir en comparación con el catalizador sin el donador de tetrahidrofurano, es decir, la actividad no es muy alta. Hoy en día además, las políticas de HSE (salud, seguridad y medio ambiente) son un factor importante en la producción de catalizadores y polímeros.
- 15 En otras palabras, los polímeros deben cumplir con los estrictos requisitos sanitarios y ambientales de las instituciones nacionales e internacionales. El tetrahidrofurano ha sido reconocido como una sustancia peligrosa y, por lo tanto, debe sustituirse por compuestos no tóxicos que tengan una respuesta de comonómero similar y garanticen la preparación de polímeros con una distribución de peso molecular bastante estrecha.

20 Una demanda adicional es encontrar sistemas catalizadores que permitan la producción de polímeros de un peso molecular bastante alto.

Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador y su fabricación, que tenga una alta respuesta de comonómero, sea respetuoso con el medio ambiente y sostenible y soporte la preparación de polímeros con una distribución de pesos moleculares bastante estrecha y un peso molecular bastante alto. Además, es altamente deseado que el catalizador tenga una actividad bastante alta, es decir, debe estar preferentemente en

25 el mismo nivel que el catalizador sin el donador.

El descubrimiento de la presente invención es sustituir tetrahidrofurano con un compuesto de bi(anillo que contiene oxígeno) especial.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para producir un procatalizador, en donde el proceso comprende las etapas en el orden de:

- 30 (a) poner en contacto un soporte inorgánico (IS) con un cloruro alquil-metálico (AMC) obteniendo un primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP),  
 (b) poner en contacto dicho primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP) con un compuesto donador de electrones (ED) obteniendo un segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP), y  
 (c) poner en contacto dicho segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP) con un compuesto (M) o mezcla (MI) obteniendo un tercer producto de reacción (3<sup>er</sup> RPa) y posteriormente poner en contacto dicho tercer producto de
- 35 reacción (3<sup>er</sup> RPa) con un compuesto de titanio (TC) obteniendo el procatalizador,

en donde

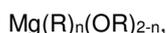
- (i) el cloruro alquil-metálico (AMC) es de fórmula (I)



40 en donde

R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>,  
 Me es un metal del grupo 13 de la Tabla Periódica, y  
 n es 1 o 2,

- (ii) el compuesto (M) y la mezcla (MI) comprenden un hidrocarbilo y/u óxido de hidrocarbilo unido a magnesio, preferentemente el compuesto (M) unido a magnesio es de fórmula (II) y la mezcla (MI) comprende diferentes compuestos de fórmula (II), en donde la fórmula (II) es
- 45



donde n es 0, 1 o 2,  
cada R puede ser un grupo hidrocarbilo igual o diferente de 1 a 20 átomos de C;

(iii) el compuesto de titanio (TC) es de fórmula (III)



5 en donde

R' es un grupo hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> y  
x es un número entero de 3 o 4, y

10 (iv) el compuesto donador de electrones (ED) es un compuesto (C) que comprende dos anillos que contienen oxígeno, en donde dichos dos anillos están unidos mediante un puente seleccionado entre el grupo que consiste en un puente de carbono, un puente de silicio, un puente de etano-1,2-diílo, un puente de eteno-1,2-diílo, un puente de alquilaminometilo y un puente de imina,  
(v) la relación molar de ED/Mg es de 0,01 a por debajo de 0,40.

15 Se ha descubierto sorprendentemente que el proceso de acuerdo con esta invención proporciona un catalizador que tiene una alta respuesta de comonomero, es ambientalmente sostenible y soporta la preparación de polímeros con una distribución de pesos moleculares bastante estrecha y un peso molecular bastante alto. Además, el catalizador tiene una alta actividad.

20 El documento EP 2 746 306 A1 publicado posteriormente desvela un procatalizador de Ziegler-Natta que comprende un soporte inorgánico, preferentemente sílice, un compuesto de cloro, preferentemente dicloruro de etil-aluminio, un compuesto de magnesio, preferentemente etil butil magnesio, un compuesto de titanio, preferentemente tetracloruro de titanio, y un donador de electrones interno, preferentemente 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano, en donde en la preparación del procatalizador, se usan otras secuencias de adición de los compuestos en comparación con el presente proceso de la invención. No se mencionan relaciones molares específicas de ED/Mg en el documento EP 2 746 306 A1.

25 Cuando en la siguiente referencia se hace referencia a realizaciones preferidas o detalles técnicos del proceso de la invención, debe entenderse que estas realizaciones preferidas o detalles técnicos también se refieren al procatalizador de la invención, así como al catalizador de la invención y al proceso de la invención para producir un copolímero de etileno.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un procatalizador que comprende

30 (a) un soporte inorgánico (IS),  
(b) un compuesto de cloro portado sobre dicho soporte,  
(c) un compuesto de magnesio portado sobre dicho soporte,  
(d) un compuesto de titanio portado sobre dicho soporte, y  
35 (e) un compuesto donador de electrones (ED) que es un compuesto (C) que comprende dos anillos que contienen oxígeno, en donde dichos dos anillos están unidos mediante un puente seleccionado entre el grupo que consiste en un puente de carbono, un puente de silicio, un puente de etano-1,2-diílo, un puente de eteno-1,2-diílo, un puente de alquilaminometilo y un puente de imina,

en donde el procatalizador se ha producido de acuerdo con el proceso de la invención del primer aspecto con una relación molar de ED/Mg de 0,01 a por debajo de 0,40.

40 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un sistema catalizador que comprende el procatalizador de la presente invención y un cocatalizador de activación, preferentemente un cocatalizador de activación que es un compuesto organometálico de fórmula (V)



en donde R'' es un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> y n es 0, 1 o 2, X es halógeno

45 Un aspecto aún más adicional de la presente invención se refiere a un proceso para producir un copolímero de etileno, el proceso comprende:

(a) introducir el procatalizador de la presente invención en un reactor de polimerización,  
(b) introducir un cocatalizador, como un cocatalizador que es un compuesto organometálico de fórmula (V) como

se ha definido anteriormente, capaz de activar dicho procatalizador en el reactor de polimerización  
 (c) introducir etileno, opcionalmente  $\alpha$ -olefinas de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> y opcionalmente hidrógeno en el reactor de polimerización,  
 (d) mantener dicho reactor de polimerización en condiciones tales que se produzca un homo- o copolímero de etileno.

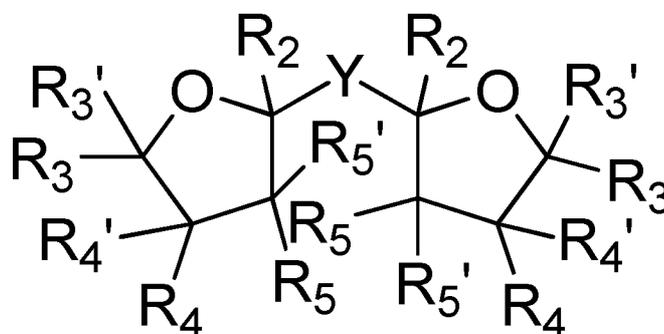
5

Cuando en la siguiente referencia se hace referencia a realizaciones preferidas o detalles técnicos del proceso de la invención para producir un procatalizador, debe entenderse que estas realizaciones preferidas o detalles técnicos también se refieren al procatalizador de la invención, así como al sistema catalizador de la invención que comprende el procatalizador y al proceso de la invención para producir un homo- o copolímero de etileno.

10 De acuerdo con una realización de la presente invención, el soporte inorgánico (IS) es un óxido inorgánico que tiene grupos hidroxilo superficiales, preferentemente sílice.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el metal Me del cloruro alquil-metálico (AMC) de fórmula (I) es Al.

Preferentemente el compuesto (C) de la presente invención es de fórmula (IV)



15

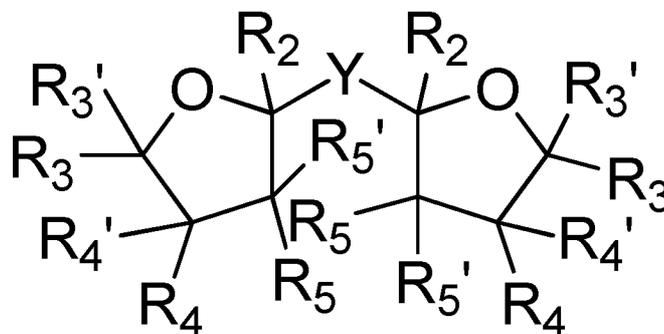
en donde

Y se selecciona entre el grupo que consiste en C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, CHR<sub>1</sub>-CHR<sub>1</sub>, CR<sub>1</sub>=CR<sub>1</sub>, CHR<sub>1</sub>-NR<sub>1</sub> y CR<sub>1</sub>=N, en donde cada R<sub>1</sub> puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, o los dos R<sub>1</sub> pueden formar juntos un anillo alifático de 3 a 6 miembros  
 opcionalmente sustituido con los átomos de C o Si a los que están unidos y  
 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub> y R<sub>5</sub>' son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en donde dos o más de R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub> y R<sub>5</sub>' pueden formar un anillo, o dos R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> vecinos cualesquiera pueden representar un doble enlace, y opcionalmente al menos uno de los átomos de C del anillo en los anillos que contienen oxígeno puede sustituirse por un heteroátomo  
 seleccionado entre O, N y P, n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

20

25

Más preferentemente el compuesto (C) de la presente invención es de fórmula (IV)



en donde

30 Y se selecciona entre el grupo que consiste en C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, CHR<sub>1</sub>-CHR<sub>1</sub>, CR<sub>1</sub>=CR<sub>1</sub>, CHR<sub>1</sub>-NR<sub>1</sub> y CR<sub>1</sub>=N, en donde cada R<sub>1</sub> puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado,

- o un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, o los dos R<sub>1</sub> pueden formar juntos un anillo alifático de 3 a 6 miembros opcionalmente sustituido con los átomos de C o Si a los que están unidos y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en donde dos o más de R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> pueden formar un anillo, n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

Preferentemente en la fórmula (IV)

- Y es C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub> o Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, más preferentemente Y es C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> son iguales y son un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, más preferentemente son iguales y se seleccionan entre el grupo que consiste en CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  
 10 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, más preferentemente son H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, en donde los dos anillos que contienen oxígeno son tetrahidrofurano o tetrahidropirano.

Aún más preferentemente el compuesto (C) es 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP).

- De acuerdo con otra realización de la presente invención, el compuesto (M) o la mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y/u óxido de hidrocarbilo unido a magnesio se ha preparado poniendo en contacto dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-magnesio y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>. Se prefiere que la relación molar del dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-magnesio respecto al alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> esté entre 1:1,33 y 1:2,2.

- Debe entenderse que, para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados:  
 20 La expresión "componente catalizador sólido" o "procatalizador" se refiere al componente catalizador soportado sólido.

El término "catalizador" o "catalizador de polimerización" o "sistema catalizador" se refiere al catalizador activo, que se ha obtenido activando el componente de catalizador sólido con el cocatalizador.

A continuación, se describe la invención con más detalle.

## 25 **Soporte inorgánico (IS)**

De acuerdo con la etapa (a) del proceso para producir un procatalizador, se usa un soporte inorgánico (IS).

- El soporte inorgánico (IS) usado en la invención puede ser cualquier soporte adecuado, que tenga las propiedades químicas y físicas adecuadas para actuar como soporte para el componente activo del procatalizador. El material de soporte tiene preferentemente un tamaño de partícula promedio y una distribución de tamaño de partícula adecuados, una alta porosidad y una gran superficie específica. Se obtienen resultados especialmente buenos si el material de soporte tiene una superficie específica de entre 100 y 1.000 m<sup>2</sup>/g de soporte y un volumen de poros de 1 a 3 ml/g de soporte. El material de soporte puede opcionalmente ser pretratado químicamente, por ejemplo, por sililación o por tratamiento con alquilos de aluminio.

- De acuerdo con una realización de la invención, el soporte inorgánico (IS) es un óxido inorgánico. Por ejemplo, el soporte inorgánico (IS) es un monóxido inorgánico o un óxido mixto inorgánico de un elemento seleccionado de los grupos 3-6 y 13-14 de la Tabla Periódica de los elementos (IUPAC 1990), preferentemente un monóxido inorgánico o un óxido mixto inorgánico de silicio o aluminio. En una realización de la presente invención, el soporte inorgánico (IS) es sílice.

- El tamaño de partícula promedio del soporte de sílice puede ser típicamente de 7 a 100 μm, preferentemente de 10 a 80 μm. Sin embargo, ha resultado que pueden obtenerse ventajas especiales si el soporte tiene un tamaño de partícula promedio de 10 a 30 μm, preferentemente de 15 a 30 μm. Como alternativa, el soporte puede tener un tamaño de partícula promedio de 30 a 80 μm, preferentemente de 30 a 50 μm. Además, en algunas aplicaciones se podría usar un soporte de sílice con un tamaño de partícula muy pequeño, como de 7 a 15, preferentemente de 8 a 12 μm.

- De acuerdo con una realización, el soporte inorgánico (IS) es un monóxido inorgánico o un óxido mixto inorgánico que tiene grupos hidroxilo superficiales. Por ejemplo, el soporte inorgánico (IS) que es un monóxido inorgánico o un óxido mixto inorgánico que tiene grupos hidroxilo superficiales es sílice.

- Habitualmente, el soporte inorgánico (IS) se seca antes de impregnarlo con otros componentes de catalizador. Además, la cantidad de grupos hidroxilo, que aparecen en la superficie de la mayoría de los óxidos inorgánicos, puede reducirse mediante tratamiento térmico y/o tratamiento químico. Los buenos resultados se consiguen, por

ejemplo, tratando el soporte con calor a una temperatura de 100 a 900 °C, preferentemente de 400 a 800 °C, durante un tiempo suficiente para reducir los grupos hidroxilo en la superficie a un nivel inferior. Preferentemente, el soporte inorgánico tratado (IS) contiene a lo sumo 2,0 mmol y más preferentemente a lo sumo 1,0 mmol de grupos hidroxilo/g de soporte.

- 5 El soporte inorgánico (IS) puede contener además compuestos adicionales. Especialmente útil es un material de soporte de sílice que comprende haluro de magnesio en una cantidad tal que el soporte contenga del 1 al 20 %, preferentemente del 1 al 10 %, más preferentemente del 2 al 6 % en peso de magnesio, como se desvela en el documento WO 99/51646.

### **Cloruro alquil-metálico (AMC)**

- 10 De acuerdo con la etapa (b) del proceso para producir un procatalizador, se usa un cloruro alquil-metálico (AMC).

Se aprecia que el cloruro alquil-metálico (AMC) clora la superficie del soporte y actúa parcialmente como un precursor de cocatalizador. Sin embargo, el cloruro alquil-metálico (AMC) no está concebido como cocatalizador, sino que el sistema catalizador presupone grandes cantidades de un cocatalizador independiente, véase a continuación.

- 15 El cloruro alquil-metálico (AMC) debe ser un compuesto metálico que contiene cloro que es soluble en disolventes hidrocarbonados no polares. El compuesto es, por tanto, un cloruro alquil-metálico (AMC) de fórmula (I)



en donde R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, Me es un metal del grupo 13 de la Tabla Periódica, y n es 1 o 2.

- 20 Se aprecia que el grupo alquilo R puede ser lineal, ramificado o cíclico, o una mezcla de dichos grupos. En una realización de la presente invención, R es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, más preferentemente un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y de la forma más preferente un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Por ejemplo, R es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal, preferentemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal, más preferentemente un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineal y de la forma más preferente un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> lineal.

- 25 En una realización de la presente invención, el Me del cloruro alquil-metálico (AMC) es un metal del grupo 13 de la Tabla Periódica, tal como boro, aluminio o galio. Por ejemplo, el Me del cloruro alquil-metálico (AMC) que es un metal del grupo 13 de la Tabla Periódica es aluminio.

En una realización de la presente invención, el cloruro alquil-metálico (AMC) es un cloruro de alquil-aluminio, preferentemente un dicloruro de alquil-aluminio inferior. Por ejemplo, el cloruro alquil-metálico (AMC) es dicloruro de etil-aluminio.

- 30 También se puede usar una combinación de diferentes cloruros alquil-metálicos (AMC).

- Es recomendable poner en contacto el cloruro alquil-metálico (AMC) directa o indirectamente con el soporte inorgánico (IS) en forma de una solución, que penetra en los poros del soporte inorgánico (IS) y reacciona con tantos grupos superficiales o moléculas de reactivo previamente depositadas, como sea posible. Por tanto, de acuerdo con una realización, dicho cloruro alquil-metálico (AMC) puede ponerse en contacto con dicho soporte inorgánico (IS) de manera que el cloruro alquil-metálico (AMC) esté en solución hidrocarbonada, preferentemente en un 5 al 30 % en peso, como en una solución hidrocarbonada del 10 al 25% en peso, cuya viscosidad está de la manera más preferente por debajo de 10 mPa s a temperatura ambiente. Son disolventes adecuados hidrocarburos cíclicos o aromáticos de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alifáticos de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, como alcanos y/e hidrocarburos aromáticos de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, especialmente alcanos de C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub> tales pentano, hexano y heptano o tolueno. En un ejemplo específico se usa heptano como disolvente. Por consiguiente, en una realización específica, se usa una solución en heptano del 20 a 30 % en peso, como del 23 al 27 % en peso, por ejemplo el 25 % en peso, de un cloruro alquil-metálico (AMC), especialmente de dicloruro de etil-aluminio.

- 45 Cuando se pone en contacto el cloruro alquil-metálico (AMC) con un soporte inorgánico (IS) que tiene grupos hidroxilo superficiales, tales como sílice, la relación molar entre el cloruro alquil-metálico (AMC) y los hidroxilos superficiales del soporte inorgánico está preferentemente entre 1 y 4 y de la forma más preferente entre 1 y 3. La temperatura de contacto preferida está entre 0 y 110 °C, preferentemente entre 10 y 70 °C y de la forma más preferente entre 20 y 50 °C.

### **Compuesto (M) o mezcla (MI)**

De acuerdo con la etapa (c), es decir, de acuerdo con una de las etapas (c1) a (c4) del proceso para producir un procatalizador, se usa un compuesto (M) o mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y/u óxido de hidrocarbilo unido a magnesio.

Preferentemente el compuesto (M) unido a magnesio es de fórmula (II)



donde n es 0, 1 o 2,

cada R puede ser un grupo hidrocarbilo igual o diferente de 1 a 20 átomos de C.

La mezcla (MI) puede comprender diferentes compuestos de fórmula (II).

10 Por consiguiente, el compuesto (M) o mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y/u óxido de hidrocarbilo unido a magnesio usado en una de las etapas (c1) a (c4) puede ser cualquier mezcla adecuada que comprenda uno o más compuestos de magnesio, preferentemente uno o más compuestos de magnesio de fórmula (II). Por tanto, puede ser un dialquil(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)magnesio, tal como dialquil(C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>), como butil-octil-magnesio, butil-etil magnesio, dietil magnesio o dibutil magnesio.

15 En una realización de la presente invención, El compuesto (M) es un compuesto de dialcoxi magnesio. Por ejemplo, el compuesto (M) tiene una fórmula general Mg(OR)<sub>2</sub>, en donde R es independientemente un alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>, preferentemente alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>.

20 Uno de los fines de la invención es obtener un procatalizador de alta actividad a pesar de las altas concentraciones de hidrógeno en la polimerización. Entonces, el componente de magnesio del procatalizador puede tener tanto enlaces Mg-C como enlaces Mg-O-C. Estos enlaces pueden estar en el mismo compuesto (M) tal como RMgOR, o en diferentes compuestos (M). Por tanto, las mezclas (MI) de R<sub>2</sub>Mg y Mg(OR)<sub>2</sub> están dentro del alcance de la invención, así como las mezclas de R<sub>2</sub>Mg y RMgOR y las mezclas de RMgOR y Mg(OR)<sub>2</sub>. Preferentemente, el compuesto (M) o la mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y óxido de hidrocarbilo unido a magnesio es soluble en hidrocarburo, lo que da una solución capaz de penetrar eficazmente en los huecos y poros del soporte.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, el compuesto (M) o la mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y óxido de hidrocarbilo unido a magnesio es un producto de contacto de un dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-magnesio y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, es decir el compuesto (M) o la mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y óxido de hidrocarbilo unido a magnesio se prepara poniendo en contacto dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-magnesio y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>.

30 Preferentemente, el dialquilC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-magnesio es dibutil magnesio, butil etil magnesio, dietil magnesio o butil octil magnesio. Por ejemplo, el dialquilC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-magnesio es butil octil magnesio. Preferentemente, el alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> es un alcohol ramificado, preferentemente un 2-alquil alcanol, de la forma más preferente 2-etil-1-hexanol o 2-metil-1-pentanol. Por ejemplo, el alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> es 2-etil-1-hexanol.

En una realización de la presente invención, el dialquilC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-magnesio es butil octil magnesio y el alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> es 2-etil-1-hexanol.

35 Cuando el compuesto (M) o la mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y óxido de hidrocarbilo unido a magnesio es un producto de contacto de un dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-magnesio y un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, la relación molar correspondiente de dialquilC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-magnesio respecto a alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> es preferentemente de 1:1,3 a 1:2,2 y más preferentemente de 1:1,78 a 1:1,99. Por ejemplo, la relación molar de dialquilC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-magnesio respecto a alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> es de 1:1,80 a 1:1,98.

40 El compuesto (M) o la mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y óxido de hidrocarbilo unido a magnesio está preferentemente en una solución hidrocarbonada no polar, de la manera más preferentemente en una solución hidrocarbonada no polar cuya viscosidad es inferior a 10 mPa·s a temperatura ambiente. La viscosidad se puede reducir ventajosamente añadiendo un cloruro alquil-metálico (AMC) a la solución. El cloruro alquil-metálico (AMC) tiene preferentemente la fórmula (I). Sin embargo, en el presente caso, no se prefiere que el cloruro alquil-metálico (AMC) se use para adaptar la viscosidad del compuesto (M) o la mezcla (MI). La viscosidad reducida permite que se consiga una penetración completa del compuesto (M) o la mezcla (MI) en los huecos y los poros del soporte inorgánico (IS). Esto mejora la morfología del procatalizador y, por tanto, la morfología de los copolímeros de etileno preparados mediante él, también.

50 Cuando se pone en contacto el compuesto (M) o la mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y óxido de hidrocarbilo unido a magnesio, se obtiene un buen depósito sobre la superficie del soporte inorgánico (IS) si el volumen de solución que comprende el compuesto (M) o la mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y óxido de hidrocarbilo unido a magnesio es aproximadamente dos veces el volumen de poros del material de soporte. Esto se consigue si la

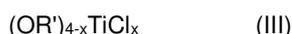
concentración del complejo en el disolvente hidrocarbonado es del 5 a 60 % con respecto al hidrocarburo usado como disolvente. El disolvente puede ser un alcano C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y/o un hidrocarburo aromático C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo, una mezcla de una cantidad mayor de pentano, hexano o heptano y una cantidad menor de, por ejemplo, tolueno.

### **Compuesto de titanio (TC)**

5 Además, en el presente proceso para producir un procatalizador, se usa un compuesto de titanio (TC).

Uno de los componentes principales del catalizador es el compuesto de titanio (TC), que se supone que forma el centro activo durante la polimerización de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>.

Se aprecia que el compuesto de titanio (TC) es de fórmula (III)



10 en donde R' es un grupo hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> y x es un número entero de 3 o 4.

Se aprecia que el grupo hidrocarbilo R' puede ser lineal, ramificado o cíclico, o una mezcla de dichos grupos. En una realización de la presente invención, R' es un hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente un hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, más preferentemente un hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y de la forma más preferente un hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Por ejemplo, R' es un hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> lineal, preferentemente un hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineal, más preferentemente un hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineal y de la forma más preferente un hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> lineal. En una realización de la presente invención, R' es etilo.

El compuesto de titanio (TC) es, preferentemente, un alcoholato clorado, es decir, TiCl<sub>3</sub>-OR', o un compuesto que contiene únicamente cloruro, tal como TiCl<sub>4</sub>. Por tanto, se aprecia que x es preferentemente un número entero de 3 o 4. En una realización de la presente invención, x es 4. Por tanto, se prefiere que el compuesto de titanio (TC) más preferible sea tetracloruro de titanio.

### **Compuesto donador de electrones (ED)**

Un componente esencial adicional en la presente invención es el compuesto donador de electrones (ED). De acuerdo con la presente invención, el compuesto donador de electrones (ED) es un compuesto (C) que comprende dos anillos que contienen oxígeno, en donde dichos dos anillos están unidos mediante un puente seleccionado entre el grupo que consiste en un puente de carbono, un puente de silicio, un puente de etano-1,2-diílo, un puente de eteno-1,2-diílo, un puente de alquilaminometilo y un puente de imina.

Preferentemente, los dos anillos que contienen oxígeno son anillos iguales. El término "iguales" indica que los dos anillos que contienen oxígeno tienen la misma estructura de anillo. Sin embargo, cada anillo puede contener diferentes residuos unidos a él.

30 La expresión "puente de carbono" indica que los dos anillos que contienen oxígeno están unidos a través de un resto de átomo de carbono. Este resto de átomo de carbono puede estar sustituido. Por tanto, el puente de carbono puede ser, por ejemplo, CH<sub>2</sub>, CHR<sub>1</sub> o C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, en donde R<sub>1</sub> es preferentemente un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, más preferentemente el puente de carbono es C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, en donde ambos R<sub>1</sub> son iguales y un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, como un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, especialmente metilo, etilo o propilo.

40 La expresión "puente de silicio" indica que los dos anillos que contienen oxígeno están unidos a través de un resto de átomo de silicio. Este resto de átomo de silicio puede estar sustituido. Por tanto, el puente de silicio puede ser, por ejemplo, SiH<sub>2</sub>, SiHR<sub>1</sub> o Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, en donde R<sub>1</sub> es preferentemente un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, más preferentemente el puente de silicio es Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, en donde ambos R<sub>1</sub> son iguales y un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, como un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, especialmente metilo, etilo o propilo.

Tanto en el "puente de carbono" como en el "puente de silicio", los grupos R<sub>1</sub> pueden formar un anillo con el átomo de carbono o silicio al que están unidos.

45 La expresión "puente de etano-1,2-diílo" indica que los dos anillos que contienen oxígeno están unidos preferentemente mediante un resto C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, en donde R<sub>1</sub> puede ser cualquier residuo orgánico, preferentemente un residuo como se define en este párrafo. Por tanto, el puente de etano-1,2-diílo puede ser, por ejemplo, CHR<sub>1</sub>-CHR<sub>1</sub>, CHR<sub>1</sub>-C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, o C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, en donde ambos R<sub>1</sub> pueden ser iguales o diferentes, preferentemente iguales, y R<sub>1</sub> es preferentemente un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo

alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, en donde además ambos R<sub>1</sub> pueden formar un anillo saturado o insaturado, como uno aromático. Más preferentemente, el puente de etano-1,2-diílo es CHR<sub>1</sub>-CHR<sub>1</sub>, en donde ambos R<sub>1</sub> son iguales y un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, como un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal.

5 La expresión "anillo aromático" en el párrafo anterior incluye benceno, compuestos aromáticos policíclicos y compuestos aromáticos heterocíclicos tales como furano, pirrol y tiofeno

10 La expresión "puente de eteno-1,2-diílo" indica que los dos anillos que contienen oxígeno están unidos preferentemente mediante un resto CR<sub>1</sub>=CR<sub>1</sub>, en donde R<sub>1</sub> puede ser cualquier residuo orgánico, preferentemente un residuo como se define en este párrafo. Por tanto, el puente de eteno-1,2-diílo puede ser, por ejemplo, CH=CH, CH=CR<sub>1</sub> o CR<sub>1</sub>=CR<sub>1</sub>, en donde ambos R<sub>1</sub> pueden ser iguales o diferentes, preferentemente iguales, y R<sub>1</sub> es preferentemente un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, en donde además ambos R<sub>1</sub> pueden formar un anillo saturado o insaturado, como uno aromático. Más preferentemente, el puente de eteno-1,2-diílo es CR<sub>1</sub>=CR<sub>1</sub>, en donde ambos R<sub>1</sub> son iguales y un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, como un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal.

15 La expresión "puente de alquilaminometilo" indica que los dos anillos que contienen oxígeno están unidos preferentemente mediante un resto C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>, en donde R<sub>1</sub> puede ser cualquier residuo orgánico, preferentemente un residuo como se define en este párrafo. Por tanto, el puente de alquilaminometilo puede ser, por ejemplo, CH<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>, CHR<sub>1</sub>-NR<sub>1</sub> o C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>-NR<sub>1</sub>, en donde ambos R<sub>1</sub> pueden ser iguales o diferentes, preferentemente iguales, y R<sub>1</sub> es preferentemente un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado, en donde además, un R<sub>1</sub> unido a C y el R<sub>1</sub> unido a N pueden formar un anillo saturado o insaturado, como uno aromático. Más preferentemente, el puente de alquilaminometilo es CHR<sub>1</sub>-NR<sub>1</sub>, en donde ambos R<sub>1</sub> son iguales y un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, como un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal.

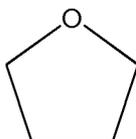
25 La expresión "puente de imina" indica que los dos anillos que contienen oxígeno están unidos preferentemente mediante un resto CR<sub>1</sub>=N, en donde R<sub>1</sub> puede ser cualquier residuo orgánico, preferentemente un residuo como se define en este párrafo. Por tanto, el puente de imina puede ser, por ejemplo, CH=N o CR<sub>1</sub>=N, en donde R<sub>1</sub> es preferentemente un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> lineal o ramificado. Más preferentemente, el puente de imina es CR<sub>1</sub>=N, en donde R<sub>1</sub> es un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, como un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal.

30 Preferentemente, los dos anillos que contienen oxígeno son individualmente anillos de 4, 5, 6 o 7 miembros, preferentemente ambos anillos que contienen oxígeno son de 4, 5, 6 o 7 miembros. En una realización preferida, los dos anillos que contienen oxígeno son ambos anillos de 5 miembros. En otra realización preferida, los dos anillos que contienen oxígeno son ambos anillos de 6 miembros

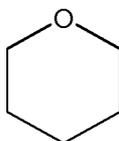
Los dos anillos que contienen oxígeno pueden estar saturados o insaturados individualmente. Preferentemente, ambos anillos que contienen oxígeno están saturados o insaturados, preferentemente ambos anillos que contienen oxígeno están saturados.

35 Además, los dos anillos que contienen oxígeno pueden comprender, adicionalmente al átomo de oxígeno requerido, de 1 a 3 heteroátomos adicionales entre O, N y P, preferentemente entre O y N. Preferentemente, los dos anillos que contienen oxígeno comprenden solo el O requerido como heteroátomo.

Por tanto, los ejemplos de anillos que contienen oxígeno saturados preferidos son:

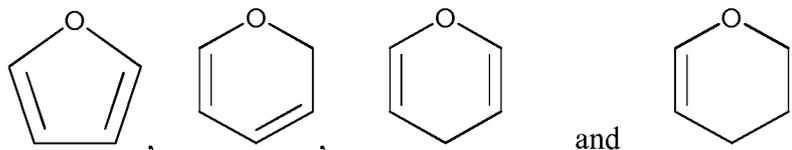


40 (tetrahidrofurano) y



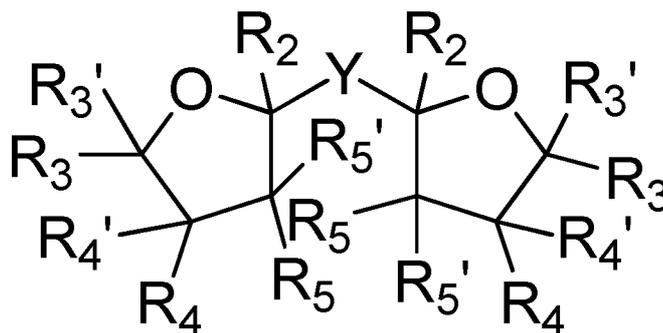
(tetrahidropirano).

Los ejemplos de anillos que contienen oxígeno insaturados preferidos son:



Más preferentemente, el compuesto (C) comprende dos estructuras de anillo que contienen oxígeno idénticas como se han definido anteriormente.

5 Más preferentemente el compuesto (C) de la presente invención es de fórmula (IV)

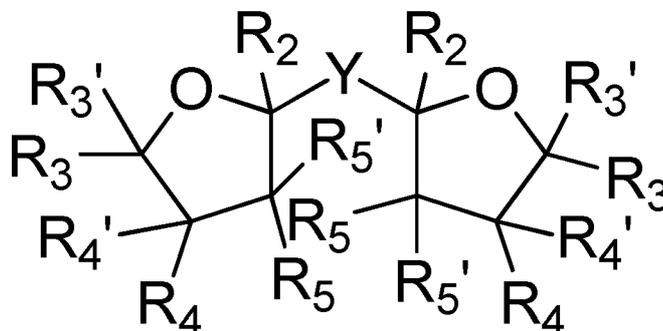


en donde

10 Y se selecciona entre el grupo que consiste en  $C(R_1)_2$ ,  $Si(R_1)_2$ ,  $CHR_1-CHR_1$ ,  $CR_1=CR_1$ ,  $CHR_1-NR_1$  y  $CR_1=N$ , en donde cada  $R_1$  puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de  $C_1$  a  $C_8$  lineal o ramificado, o un grupo alquileo  $C_2-C_8$ , o los dos  $R_1$  pueden formar juntos un anillo alifático de 3 a 6 miembros  
 15 opcionalmente sustituido con los átomos de C o Si a los que están unidos y  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$ ,  $R_4'$ ,  $R_5$  y  $R_5'$  son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de  $C_1$  a  $C_8$  lineal o ramificado, o un grupo alquileo  $C_3-C_8$ , en donde dos o más de  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$ ,  $R_4'$ ,  $R_5$  y  $R_5'$  pueden formar un anillo, o dos  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  vecinos cualesquiera pueden representar un doble enlace, y opcionalmente al menos uno de los átomos de C del anillo en los anillos que contienen oxígeno puede sustituirse por un heteroátomo seleccionado entre O, N y P, n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

Preferentemente, los anillos que contienen oxígeno no contienen heteroátomos adicionales.

Por consiguiente, se prefiere especialmente que el compuesto (C) de la presente invención sea de fórmula (IV)



20

en donde

25 Y se selecciona entre el grupo que consiste en  $C(R_1)_2$ ,  $Si(R_1)_2$ ,  $CHR_1-CHR_1$ ,  $CR_1=CR_1$ ,  $CHR_1-NR_1$  y  $CR_1=N$ , en donde cada  $R_1$  puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de  $C_1$  a  $C_8$  lineal o ramificado, o un grupo alquileo  $C_2-C_8$ , o los dos  $R_1$  pueden formar juntos un anillo alifático de 3 a 6 miembros  
 25 opcionalmente sustituido con los átomos de C o Si a los que están unidos y  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$ ,  $R_4'$ ,  $R_5$  y  $R_5'$  son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de  $C_1$  a  $C_8$  lineal o

ramificado, o un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en donde dos o más de R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> pueden formar un anillo, n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

Estos compuestos son conocidos, por ejemplo, de los documentos EP 2495266 A1 o WO-2011157742 como aleatorizador/agente polar en la preparación de caucho de estireno-butadieno basado en solución de alto contenido en vinilo con alto contenido de estireno o del documento EP 183538 A1 como un diluyente reactivo en resinas epoxy.

En caso de que Y comprenda dos R<sub>1</sub> se prefiere que sean iguales.

Ejemplos de grupos alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineales o ramificados son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilos, hexilo, y similares.

Ejemplos de grupos alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> son pentileno, butilenos y similares.

10 En la fórmula (IV) Y es preferentemente C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub> o Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, de la manera más preferente C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>.

Tal como se ha mencionado anteriormente, dos o más de R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> también pueden formar un anillo. Si uno o más anillos están formados por los residuos R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub>, estos están formados preferentemente por R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> y/o R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>.

Preferentemente los residuos R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> no forman anillos.

15 Los dos R<sub>1</sub> son preferentemente iguales y pueden ser un alquilo lineal de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, más preferentemente metilo o etilo y de la manera más preferente ambos R<sub>1</sub> son metilo.

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> son preferentemente iguales o diferentes y pueden ser H, metilo o etilo, más preferentemente solamente hasta cuatro de los residuos R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> son un metilo, los otros son H y de la manera más preferente R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> son todos H.

20 Para ambos anillos que contienen oxígeno, n es preferentemente igual y es 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2 y más preferentemente 1.

En una realización preferida, el compuesto (C) es de fórmula (IV) en donde

Y es C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>,

25 R<sub>1</sub> son iguales y son un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> lineal, y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno (H), metilo (CH<sub>3</sub>) o etilo (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), con lo que los dos anillos que contienen oxígeno son tetrahydrofurano o tetrahidropirano, preferentemente tetrahydrofurano.

En una realización específica, el compuesto (C) es de fórmula (IV) en donde

30 Y es C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, preferentemente C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> son hidrógeno (H), con lo que los dos anillos que contienen oxígeno son tetrahydrofurano o tetrahidropirano, preferentemente tetrahydrofurano.

35 Por consiguiente, ejemplos específicos de compuestos adecuados (C) son 2,2-di(2-tetrahydrofural)propano, 2,2-di(2-tetrahidropiranyl)propano, 2,2-di(2-(3,4-dihidro-2H-piranyl))propano, 2,2-di(2-piranyl)propano, 2,2-di(2-furan)propano, así como sus compuestos de alcano análogos, como butano, hexano, etc. De la forma más preferente, el compuesto (C) es 2,2-di(2-tetrahydrofural)propano (DTHFP).

También se pueden usar mezclas de isómeros de los donadores descritos anteriormente.

### **Cantidades preferidas de compuestos**

40 La cantidad de soporte inorgánico (IS), cloruro alquil-metálico (AMC), compuesto (M) o mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y/u óxido de hidrocarbilo unido a magnesio y compuesto de titanio (TC) usados en el proceso para producir un procatalizador se puede modificar y optimizar en un amplio intervalo para obtener los mejores resultados posibles. Sin embargo, se prefieren las siguientes cantidades.

En el proceso para producir un procatalizador, la relación molar entre dicho compuesto de titanio (TC) y dicho cloruro

alquil-metálico (AMC) medida como mol Ti/mol Al está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 5, preferentemente de 0,1 a 3,0, más preferentemente de 0,1 a 2,0, de la forma más preferente de 0,2 a 1,5, especialmente de 0,2 a 1,0.

5 La cantidad de dicho cloruro alquil-metálico (AMC) con respecto a la masa del soporte inorgánico (IS), medida como soporte de mmol de Al/g, es preferentemente de 0,1 a 30 mmol/g, más preferentemente de 0,5 a 10,0 mmol/g, y de la forma más preferente de 1,0 a 5,0 mmol/g de soporte.

La cantidad de dicho compuesto (M) o mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y/u óxido de hidrocarbilo unido a magnesio con respecto a dicho cloruro alquil-metálico (AMC), expresada como mol Mg/mol Al, es preferentemente de 0,1 a 5,0, más preferentemente de 0,1 a 2,0 y en particular de 0,5 a 1,5.

10 La cantidad de dicho compuesto donador de electrones (ED) con respecto a dicho compuesto (M) o mezcla (MI) que comprende hidrocarbilo y/u óxido de hidrocarbilo unido a magnesio, expresada como mol ED/mol Mg, es de 0,01 a por debajo de 0,40, preferentemente de 0,05 a 0,35 y en particular de 0,10 a 0,30, como de 0,15 a 0,28. Un intervalo adecuado de relación molar está entre 0,20 y 0,25.

15 La cantidad de dicho compuesto donador de electrones (ED) respecto a dicho compuesto de titanio (TC), expresada como mol ED/mol Ti, es preferentemente de 0,01 a 10,0, más preferentemente de 0,02 a 5,0 y en particular de 0,05 a 3,0.

### **Método de producción de procatalizador**

Además de la selección específica del compuesto donador de electrones (DE), también el orden de las etapas usadas para la fabricación del procatalizador de acuerdo con esta invención es de importancia esencial. Por consiguiente, el compuesto donador de electrones (ED) se añade al soporte inorgánico (IS) después de la adición del cloruro alquil-metálico (AMC). En otras palabras, el soporte inorgánico (IS) en primer lugar se pone en contacto (se trata) con cloruro alquil-metálico (AMC) obteniendo de este modo un primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP) y, posteriormente, dicho primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP) se pone en contacto (se trata) con el compuesto donador de electrones (DE) obteniendo de este modo un segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP).

25 Después de este orden de contacto (orden de tratamiento), sigue un contacto del compuesto (M) o mezcla (MI) y el compuesto de titanio (TC), respectivamente. De este modo, el segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP) se puede poner en contacto (tratar) de la siguiente manera: poner en contacto dicho segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP) con el compuesto (M) o mezcla (MI) obteniendo un tercer producto de reacción (3<sup>er</sup> RPa) y posteriormente poner en contacto dicho tercer producto de reacción (3<sup>er</sup> RPa) con los compuestos de titanio (TC) obteniendo el procatalizador.

30 Por tanto, el procatalizador se produce mediante las etapas en el orden de:

- (a) poner en contacto un soporte inorgánico (IS) con un cloruro alquil-metálico (AMC) obteniendo un primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP),
- (b) poner en contacto dicho primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP) con un compuesto donador de electrones (ED) obteniendo un segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP),
- 35 (c) poner en contacto dicho segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP) con un compuesto (M) o mezcla (MI) obteniendo un tercer producto de reacción (3<sup>er</sup> RPa) y posteriormente poner en contacto dicho tercer producto de reacción (3<sup>er</sup> RPa) con un compuesto de titanio (TC) obteniendo el procatalizador.

40 Preferentemente, todas las etapas (a) a (c) de poner en contacto los componentes se llevan a cabo en un disolvente hidrocarbonado, que no contiene ningún heteroátomo, tal como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógeno, o sin ningún disolvente adicional.

Más preferentemente, el disolvente es un compuesto de bajo punto de ebullición que contiene de cinco a ocho átomos de carbono, que puede eliminarse fácilmente del componente catalítico sólido. Dichos compuestos son, entre otros, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, ciclopentanos, ciclohexanos, cicloheptanos y algunos compuestos aromáticos, tales como tolueno. Los disolventes especialmente preferidos son n-pentano o n-hexano o n-heptano. Por ejemplo, el disolvente es n-pentano o n-heptano.

Típicamente, la temperatura en la etapa (a) en dicha puesta en contacto es de 5 a 80 °C, preferentemente de 10 a 60 °C, más preferentemente de 20 a 55 °C, como de 25 a 50 °C. Preferentemente, el tiempo de contacto en la etapa (a) está entre 30 y 150 minutos, más preferentemente entre 40 y 120 minutos, como entre 50 y 90 minutos.

50 Típicamente, la temperatura en la etapa (b) en dicha puesta en contacto es de 5 a 80 °C, preferentemente de 10 a 60°C, más preferentemente de 20 a 55 °C, como de 25 a 50°C. Preferentemente, el tiempo de contacto en la etapa (a) está entre 30 y 150 minutos, más preferentemente entre 40 y 120 minutos, como entre 50 y 90 minutos.

Típicamente, la temperatura en la puesta en contacto de dicho 2º producto de reacción (2º RP) con el compuesto (M) o la mezcla (MI) que obtiene el tercer producto de la reacción (3º RPb) es de 5 a 80 °C, preferentemente de 10 a 70 °C, más preferentemente de 20 a 60 °C, como de 25 a 50 °C. Preferentemente, el tiempo de contacto está entre 30 y 180 minutos, más preferentemente entre 50 y 120 minutos, como entre 60 y 100 minutos. Posteriormente, dicho tercer producto de reacción (3º RPb) se pone en contacto con el compuesto de titanio (TC), preferentemente a de 10 a 80 °C, más preferentemente de 30 a 70 °C, como de 35 a 60 °C. Preferentemente, el tiempo de contacto está entre 30 y 120 minutos, más preferentemente entre 40 y 90 minutos, como entre 50 y 70 minutos.

En caso de que el 2º producto de reacción (2º RP) se ponga en contacto primero con el compuesto de titanio (TC) y, posteriormente, con el compuesto (M) o la mezcla (MI), las condiciones son preferentemente las siguientes. La temperatura en la puesta en contacto de dicho 2º producto de reacción (2º RP) con el compuesto de titanio (TC) que obtiene el tercer producto de la reacción (3º RPb) es de 5 a 80 °C, preferentemente de 10 a 70 °C, más preferentemente de 20 a 60 °C, como de 25 a 50 °C. Preferentemente, el tiempo de contacto está entre 30 y 120 minutos, más preferentemente entre 40 y 90 minutos, como entre 50 y 70 minutos. Posteriormente, dicho tercer producto de reacción (3º RPb) se pone en contacto con el compuesto (M) o la mezcla (MI), preferentemente a de 10 a 80 °C, más preferentemente de 30 a 70 °C, como de 35 a 60 °C. Preferentemente, el tiempo de contacto está entre 30 y 120 minutos, más preferentemente entre 40 y 90 minutos, como entre 50 y 70 minutos.

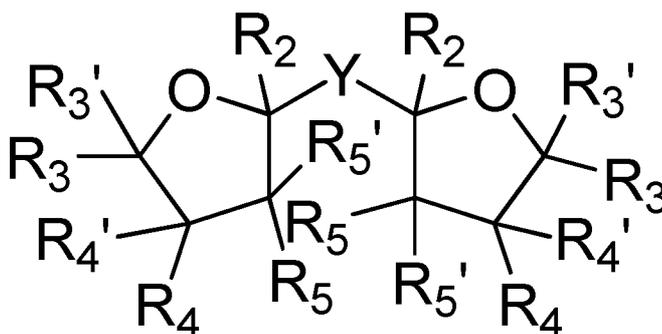
El procatalizador obtenido se puede lavar después de cualquier estado de la síntesis, usando métodos conocidos en la técnica, tales como filtración o decantación. Los hidrocarburos inertes, tales como pentano, hexano o heptano, pueden usarse como líquidos de lavado.

## 20 Procatalizador

De acuerdo con los compuestos descritos anteriormente, el procatalizador de la presente invención comprende

- (a) un soporte inorgánico (IS),
- (b) un compuesto de cloro portado sobre dicho soporte,
- (c) un compuesto de magnesio portado sobre dicho soporte,
- (d) un compuesto de titanio portado sobre dicho soporte, y
- (e) un compuesto donador de electrones (ED) que es un compuesto (C) que comprende dos anillos que contienen oxígeno, en donde dichos dos anillos están unidos mediante un puente seleccionado entre el grupo que consiste en un puente de carbono, un puente de silicio, un puente de etano-1,2-diilo, un puente de eteno-1,2-diilo, un puente de alquilaminometilo y un puente de imina.

30 Preferentemente el compuesto (C) es de fórmula (IV)

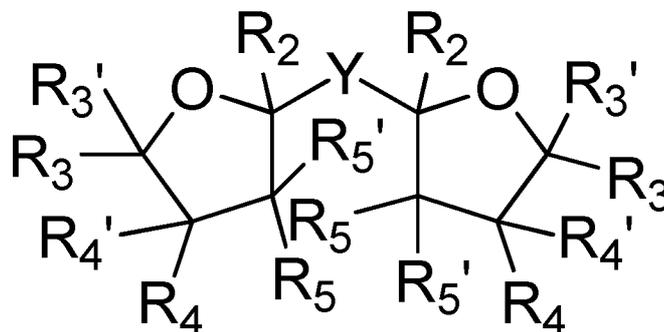


en donde

Y se selecciona entre el grupo que consiste en C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, CHR<sub>1</sub>-CHR<sub>1</sub>, CR<sub>1</sub>=CR<sub>1</sub>, CHR<sub>1</sub>-NR<sub>1</sub> y CR<sub>1</sub>=N, en donde cada R<sub>1</sub> puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, o los dos R<sub>1</sub> pueden formar juntos un anillo alifático de 3 a 6 miembros opcionalmente sustituido con los átomos de C o Si a los que están unidos y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub> y R<sub>5</sub>' son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en donde dos o más de R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub> y R<sub>5</sub>' pueden formar un anillo, o dos R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> vecinos cualesquiera pueden representar un doble enlace, y opcionalmente al menos uno de los átomos de C del anillo en los anillos que contienen oxígeno puede sustituirse por un heteroátomo seleccionado entre O, N y P, n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

Preferentemente, los anillos que contienen oxígeno no contienen heteroátomos adicionales.

Por consiguiente, se prefiere especialmente que el compuesto (C) sea de fórmula (IV)



en donde

- 5 Y se selecciona entre el grupo que consiste en  $C(R_1)_2$ ,  $Si(R_1)_2$ ,  $CHR_1-CHR_1$ ,  $CR_1=CR_1$ ,  $CHR_1-NR_1$  y  $CR_1=N$ , en donde cada  $R_1$  puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de  $C_1$  a  $C_8$  lineal o ramificado, o un grupo alquileo  $C_2-C_8$ , o los dos  $R_1$  pueden formar juntos un anillo alifático de 3 a 6 miembros opcionalmente sustituido con los átomos de C o Si a los que están unidos y
- 10  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$ ,  $R_4'$ ,  $R_5$  y  $R_5'$  son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de  $C_1$  a  $C_8$  lineal o ramificado, o un grupo alquileo  $C_3-C_8$ , en donde dos o más de  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$ ,  $R_4'$ ,  $R_5$  y  $R_5'$  pueden formar un anillo, n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

Con respecto a las realizaciones preferidas del compuesto (C), se hace referencia a la información proporcionada anteriormente en la sección "Compuesto donador de electrones (ED)". Por tanto, en una realización preferida, el compuesto (C) es 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP).

- 15 Con respecto a la definición del soporte inorgánico (IS) y las realizaciones preferidas del mismo, se hace referencia a la sección "Soporte inorgánico (SI)".

- El compuesto de cloro portado sobre dicho soporte (IS), el compuesto de magnesio portado sobre dicho soporte (IS), el compuesto de titanio portado sobre dicho soporte (IS), son preferentemente los productos de reacción del cloruro alquil-metálico (AMC), el compuesto (M) (o la mezcla (MI)) y el compuesto de titanio (TC), respectivamente. Por tanto, también se hace referencia a estos componentes en las secciones "Cloruro alquil-metálico (AMC)",
- 20 "Compuesto (M) o mezcla (MI)" "Compuesto de titanio (TC)", "Cantidades preferidas de compuestos" y "Método de producción de procatalizador".

El procatalizador de la presente invención se produce preferentemente mediante el proceso para producir un procatalizador como se ha descrito anteriormente.

- 25 Por consiguiente, en una realización preferida, el procatalizador de la presente invención que comprende el soporte inorgánico (IS), el compuesto de cloro portado sobre dicho soporte (IS), el compuesto de magnesio portado sobre dicho soporte (IS), el compuesto de titanio portado sobre dicho soporte (IS), y el compuesto donador de electrones (ED) que es un compuesto (C), preferentemente un compuesto (C) de fórmula (IV) como se ha definido anteriormente, se obtiene mediante el proceso que comprende las etapas en el orden de:

- 30 (a) poner en contacto el soporte inorgánico (IS) con un cloruro alquil-metálico (AMC) obteniendo un primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP),
- (b) poner en contacto dicho primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP) con un compuesto donador de electrones (ED) obteniendo un segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP), y
- 35 (c) poner en contacto dicho segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP) con un compuesto (M) o mezcla (MI) obteniendo un tercer producto de reacción (3<sup>er</sup> RPa) y posteriormente poner en contacto dicho tercer producto de reacción (3<sup>er</sup> RPa) con un compuesto de titanio (TC) obteniendo el procatalizador,

en donde

- (i) el cloruro alquil-metálico (AMC) es de fórmula (I)



en donde

R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>,  
 Me es un metal del grupo 13 de la Tabla Periódica, y  
 n es 1 o 2,

- 5 (ii) el compuesto (M) y la mezcla (MI) comprenden un hidrocarbilo y/u óxido de hidrocarbilo unido a magnesio,  
 (iii) el compuesto de titanio (TC) es de fórmula (III)



en donde

R' es un grupo hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> y  
 x es un número entero de 3 o 4, y

- 10 (iv) el compuesto donador de electrones (ED) es un compuesto (C) que comprende dos anillos que contienen oxígeno, en donde dichos dos anillos están unidos mediante un puente seleccionado entre el grupo que consiste en un puente de carbono, un puente de silicio, un puente de etano-1,2-diílo, un puente de eteno-1,2-diílo, un puente de alquilaminometilo y un puente de imina,  
 (v) la relación molar de ED/Mg es de 0,01 a por debajo de 0,40.
- 15 Preferentemente el compuesto (C) es de fórmula (IV) como se ha definido en detalle anteriormente.

Con realizaciones preferidas del proceso se hace referencia a la información proporcionada anteriormente.

### **Catalizador**

El procatalizador descrito anteriormente se combina con un cocatalizador de activación de modo que pueda usarse en un proceso de polimerización.

- 20 El cocatalizador de activación es preferentemente un compuesto organometálico de fórmula (V)



en donde R'' es un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> y X es halógeno, preferentemente Cl, y n es 0, 1 o 2.

- 25 Se aprecia que el grupo alquilo R'' puede ser lineal, ramificado o cíclico, o una mezcla de dichos grupos. En una realización de la presente invención, R'' es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, más preferentemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y de la forma más preferente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Por ejemplo, R'' es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal, preferentemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineal, más preferentemente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal y de la forma más preferente un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal.

En una realización de la presente invención, R'' es metilo o etilo.

n es preferentemente 0 o 1, más preferentemente 0.

- 30 Ejemplos de alquilos de aluminio adecuados son trimetil aluminio, trietil aluminio, tri-n-octil aluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio e isoprenil aluminio y, los cocatalizadores de aluminio halogenados adecuados son cloruro de dialquil aluminio o dicloruro de alquil aluminio, como cloruro de dietilaluminio, cloruro de dimetilaluminio, dicloruro de etilaluminio o sesquicloruro de etilaluminio, especialmente cloruro de dietilaluminio o cloruro de dimetilaluminio. Se prefiere especialmente trietilaluminio.
- 35 Como alternativa, el cocatalizador puede ser una mezcla de compuestos seleccionados del grupo que consiste en compuestos de trialkilC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-aluminio, donde uno de los componentes comprende grupos alquilo de cadena corta (1-3 átomos de carbono) y el otro componente comprende grupos alquilo de cadena larga (4-20 átomos de carbono).

- 40 Ejemplos de alquilos de aluminio adecuados que comprenden grupos alquilo de cadena corta son trimetil aluminio y, en particular, trietil aluminio. Ejemplos de componentes adecuados que comprenden grupos alquilo de cadena larga son tri-n-octil aluminio y en particular isoprenil aluminio. En particular, el cocatalizador es una mezcla de isoprenil aluminio y trietil aluminio o isoprenil aluminio y trimetil aluminio.

En el sistema catalítico de polimerización de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de acuerdo con la presente invención, la relación molar entre el aluminio en dicho cocatalizador y el titanio de dicho procatalizador es preferentemente de 1:1 a 100:1, más preferentemente de 3:1 a 60:1 y de la forma más preferente de 5:1 a 50:1.

Se ha descubierto que usando el procatalizador como se ha descrito anteriormente, es posible producir copolímeros de etileno que tienen una distribución de peso molecular más estrecha y un peso molecular más alto que cuando se usa un procatalizador que no contiene el compuesto donador de electrones (ED) como se define en la presente invención en las mismas condiciones del reactor. Además, el catalizador tiene una actividad bastante alta, tiene una alta respuesta de comonomero y es respetuoso con el medio ambiente.

El procatalizador y el cocatalizador pueden ponerse en contacto entre sí antes de su introducción en el reactor de polimerización. Sin embargo, es igualmente posible introducir los dos componentes del catalizador por separado en el reactor.

**Proceso de polimerización**

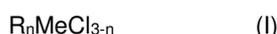
- 10 El procatalizador se puede usar en un proceso para producir un copolímero de etileno. En particular, el proceso para producir un copolímero de etileno comprende las etapas de
- (a) introducir un procatalizador como se ha definido anteriormente en un reactor de polimerización
  - (b) introducir un cocatalizador, como un cocatalizador que es un compuesto organometálico de fórmula (V) como en la sección "Catalizador", capaz de activar dicho procatalizador en el reactor de polimerización,
  - 15 (c) introducir etileno,  $\alpha$ -olefinas de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> y opcionalmente hidrógeno en el reactor de polimerización;
  - (d) mantener dicho reactor de polimerización en condiciones tales que se produzca un copolímero de etileno.

Preferentemente, el procatalizador se obtiene mediante el proceso que comprende las etapas en el orden de:

- (a) poner en contacto el soporte inorgánico (IS) con un cloruro alquil-metálico (AMC) obteniendo un primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP),
- 20 (b) poner en contacto dicho primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP) con un compuesto donador de electrones (ED) obteniendo un segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP), y
- (c) poner en contacto dicho segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP) con un compuesto (M) o mezcla (MI) obteniendo un tercer producto de reacción (3<sup>er</sup> RPa) y posteriormente poner en contacto dicho tercer producto de reacción (3<sup>er</sup> RPa) con un compuesto de titanio (TC) obteniendo el procatalizador,

25 en donde

- (i) el cloruro alquil-metálico (AMC) es de fórmula (I)



en donde

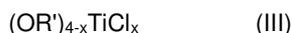
- 30 R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>,
- Me es un metal del grupo 13 de la Tabla Periódica, y
- n es 1 o 2,

- (ii) el compuesto (M) y la mezcla (MI) comprenden un hidrocarbilo y/u óxido de hidrocarbilo unido a magnesio, preferentemente el compuesto (M) unido a magnesio es de fórmula (II) y la mezcla (MI) comprende diferentes compuestos de fórmula (II), en donde la fórmula (II) es



donde n es 0, 1 o 2,  
cada R puede ser un grupo hidrocarbilo igual o diferente de 1 a 20 átomos de C;

- (iii) el compuesto de titanio (TC) es de fórmula (III)



40 en donde

R' es un grupo hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> y  
x es un número entero de 3 o 4, y

- (iv) el compuesto donador de electrones (ED) es un compuesto (C) que comprende dos anillos que contienen oxígeno, en donde dichos dos anillos están unidos mediante un puente seleccionado entre el grupo que consiste

en un puente de carbono, un puente de silicio, un puente de etano-1,2-diilo, un puente de eteno-1,2-diilo, un puente de alquilaminometilo y un puente de imina,  
(v) la relación molar de ED/Mg es de 0,01 a por debajo de 0,40.

Preferentemente el compuesto (C) es de fórmula (IV) como se ha definido en detalle anteriormente.

- 5 Con respecto a otras realizaciones preferidas del proceso para la preparación del procatalizador, se hace referencia a la información proporcionada anteriormente.

Se aprecia que el procatalizador se puede usar en cualquier proceso de polimerización convencional que comprende las etapas mencionadas anteriormente. Dichos procesos incluyen, entre otros, el proceso de polimerización en suspensión, el proceso de polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado, el proceso de polimerización en fase gaseosa en lecho agitado y el proceso de polimerización en solución. El componente catalítico también se puede usar en un proceso que es una combinación de los procesos mencionados anteriormente.

10 En una alternativa, el procatalizador se usa en la copolimerización en fase gaseosa de comonómeros de etileno y alfa-olefina que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. La polimerización en fase gaseosa se puede realizar en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho fluidizado rápido o en un reactor de lecho fijo o en cualquier combinación de estos. Cuando se usa una combinación de reactores, el polímero se transfiere de un reactor de polimerización a otro. Además, una parte o la totalidad del polímero de una etapa de polimerización puede devolverse a una etapa de polimerización previa. Típicamente, el reactor de polimerización en fase gaseosa funciona a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente de 65 a 90 °C. La presión es adecuadamente de 10 a 40 bares, preferentemente de 15 a 30 bares.

15 La polimerización se puede llevar a cabo también en reactor en suspensión. A continuación, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas, se suspenden en el hidrocarburo fluido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de reactivos del fluido a las partículas.

20 La polimerización habitualmente tiene lugar en un diluyente inerte, típicamente un diluyente hidrocarbonado tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, etc., o sus mezclas. Preferentemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos. Un diluyente especialmente preferido es propano, que posiblemente contenga una cantidad menor de metano, etano y/o butano.

25 La temperatura en la polimerización en suspensión es típicamente de 50 a 115 °C, preferentemente de 60 a 110 °C y en particular de 70 a 100 °C. La presión es de 1 a 150 bares, preferentemente de 10 a 100 bares.

30 La polimerización en suspensión se puede llevar a cabo en cualquier reactor conocido usado para la polimerización en suspensión. Dichos reactores incluyen un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de bucle. Se prefiere especialmente llevar a cabo la polimerización en reactor de bucle.

35 A veces es ventajoso llevar a cabo la polimerización en suspensión por encima de la temperatura y presión críticas de la mezcla fluida. Dicha operación se describe en el documento US-A-5391654. En dicha operación, la temperatura es típicamente de 85 a 110 °C, preferentemente de 90 a 105 °C y la presión es de 40 a 150 bares, preferentemente de 50 a 100 bares.

40 Como alternativa, el catalizador se usa en un proceso de polimerización de múltiples etapas, en cuyas etapas se pueden usar diferentes cantidades de hidrógeno como agente regulador del peso molecular (el llamado agente de transferencia de cadena). Además, se pueden usar diferentes cantidades de comonómeros en cada etapa. Por tanto, los componentes de polímero producidos en las dos etapas tendrán diferentes pesos moleculares promedio.

Un proceso típico de polimerización de múltiples etapas es un proceso de dos etapas, en el que las presiones de hidrógeno se desvían considerablemente entre sí. Habitualmente se obtiene una amplia distribución de pesos moleculares. Uno de dichos procesos se ha descrito en el documento EP-B-517 868.

45 En un proceso de múltiples etapas particularmente preferido, el etileno se copolimeriza con una o más  $\alpha$ -olefinas de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> en presencia de un catalizador de polimerización que comprende los componentes de las etapas (a) a (e) descritas anteriormente en dos o más etapas de polimerización. En una primera etapa de polimerización, se produce un primer componente homo- o copolímero que tiene un peso molecular promedio en peso de 5000 a 50000 g/mol y un contenido de comonómero del 0 al 5 % en moles. En una segunda etapa de polimerización, se produce un segundo componente copolímero que tiene un peso molecular promedio en peso de 300000 a 900000 g/mol y un contenido de comonómero del 0,5 al 10 % en moles. La composición polimérica resultante comprende preferentemente del 35 al 55 % en peso del componente de bajo peso molecular y del 45 al 65 % en peso del

componente de alto peso molecular.

Tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de 150000 a 350000 g/mol y un contenido de comonomero del 1 al 7 % en moles. La primera y segunda fases de polimerización se pueden realizar en cualquier orden y utilizando cualquier configuración de reactor. Se prefiere, sin embargo, llevar a cabo la primera fase de polimerización en un reactor de bucle en suspensión y la segunda fase de polimerización en el reactor de fase gaseosa. Las condiciones adecuadas para reactores en suspensión y de fase gaseosa se han desvelado anteriormente.

A continuación se prefiere introducir de forma continua o intermitente el procatalizador, cocatalizador, etileno, hidrógeno, opcionalmente comonomero y diluyente en el reactor de bucle, extraer la suspensión de forma continua o intermitente del reactor de bucle, hacerla pasar a una fase de separación para retirar al menos parte de los hidrocarburos, y dirigir el primer componente polimérico al reactor de fase gaseosa, junto con etileno adicional, comonomero y, opcionalmente, hidrógeno y un eventual gas inerte para producir el segundo componente de copolímero. La composición de copolímero resultante se extrae luego del reactor de fase gaseosa, de forma continua o intermitente.

Debe entenderse que el proceso de múltiples etapas descrito anteriormente puede incluir etapas adicionales de precontacto o prepolimerización, donde el catalizador se pretrata o se prepolimeriza antes de que se introduzca en la primera fase de polimerización. Un proceso que incluye una fase de prepolimerización se ha descrito en el documento WO-A-96/18662. La temperatura en la etapa de prepolimerización es típicamente de 0 a 90 °C, preferentemente de 20 a 70 °C y más preferentemente de 30 a 60 °C. La presión no es crítica y es típicamente de 1 a 150 bares, preferentemente de 10 a 100 bares.

En el proceso de polimerización, dicho monómero de  $\alpha$ -olefina de  $C_3$ - $C_{12}$  puede ser cualquier monómero que tenga de tres a trece átomos de carbono, tal como propileno, 1-buteno, isobuteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 4,4-dimetil-1-penteno, vinilciclohexano, ciclopenteno, ciclobuteno y norborneno. De la forma más preferente, dicho monómero de  $\alpha$ -olefina de  $C_3$ - $C_{12}$  es una  $\alpha$ -olefina de  $C_3$ - $C_{10}$ , como una  $\alpha$ -olefina de  $C_3$ - $C_7$  o  $\alpha$ -olefina de  $C_3$ - $C_5$ . Por ejemplo, dicho monómero de  $\alpha$ -olefina de  $C_3$ - $C_{12}$  es 1-buteno o 1-hexeno.

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle mediante los siguientes ejemplos proporcionados.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos no limitantes se proporcionan para ilustrar la invención y compararla con la técnica anterior.

#### 1. Definiciones/métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los siguientes ejemplos, a menos que se defina lo contrario.

El **MFR<sub>2</sub> (190 °C)** se mide según la ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga).

El **MFR<sub>21</sub> (190 °C)** se mide según la ISO 1133 (190 °C, 21,6 kg de carga).

La **densidad** se mide según la ISO 1183-1 - método A (2004). La preparación de la muestra se realizó mediante moldeado por compresión de acuerdo con la ISO 1872-2:2007.

**Porosidad:** BET con  $N_2$  gaseoso, ASTM 4641, aparato Micromeritics Tristar 3000; preparación de muestras: a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

**Área superficial:** BET con  $N_2$  gaseoso ASTM D 3663, aparato Micromeritics Tristar 3000: preparación de muestras: a una temperatura de 50 °C, 6 horas al vacío.

La **densidad aparente** se mide usando el método ASTM D 1895V.

#### Contenido de comonomero a partir de PE (FTIR)

El contenido de comonomero se determinó de una manera conocida basada en la determinación de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) usando el espectrómetro Nicolet Magna 550 IR junto con el software Nicolet Omnic FTIR.

Las películas que tenían un espesor de aproximadamente 220 a 250  $\mu m$  se moldearon por compresión a partir de las muestras. Se prepararon películas similares a partir de las muestras de calibración que tenían un contenido conocido del comonomero. Los espesores se midieron desde al menos cinco puntos de la película. Las películas se frotaron con papel de lija para eliminar los reflejos. Las películas no se tocaron con la mano para evitar la contaminación. Para cada muestra y la muestra de calibración se prepararon al menos dos películas. Las películas se prensaron a partir de gránulos usando una prensa de película Graceby Specac a 150 °C usando 3 + 2 minutos de

precalentamiento, 1 minuto de compresión y de 4 a 5 minutos de enfriamiento. Para muestras de peso molecular muy alto, el tiempo de precalentamiento puede prolongarse o se puede aumentar la temperatura.

5 El contenido de comonomero se determinó a partir de la absorbancia en el número de onda de aproximadamente 1378 cm<sup>-1</sup>. El comonomero usado en las muestras de calibración fue el mismo que el comonomero presente en las muestras. El análisis se realizó usando la resolución de 2 cm<sup>-1</sup>, el intervalo del número de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> y el número de barridos de 128. Se ejecutaron al menos dos espectros de cada película.

10 El contenido de comonomero se determinó a partir del espectro del intervalo de número de onda de 1430 a 1100 cm<sup>-1</sup>. La absorbancia se mide como la altura del pico mediante la selección del denominado momento basal corto o largo o ambos. El momento basal corto se extiende en aproximadamente 1410 - 1320 cm<sup>-1</sup> a través de los puntos mínimos y el momento basal largo aproximadamente entre 1410 y 1220 cm<sup>-1</sup>. Resulta necesario realizar, de manera específica, las calibraciones para cada tipo de momento basal. Además, el contenido de comonomero de la muestra no conocida necesita encontrarse dentro del intervalo del contenido de comonomero de las muestras de calibración.

A partir de las muestras de calibración se obtiene una línea recta de la siguiente manera:

$$C_i = k \cdot \frac{A_{1378,i}}{s_i} + b$$

15 donde

C<sub>i</sub> es el contenido de comonomero de la muestra de calibración i

A<sub>1378,i</sub> es la absorbancia a apróx. 1378 cm<sup>-1</sup> de muestra i

s<sub>i</sub> es el espesor de la película preparada de la muestra de calibración i

k es la pendiente de la línea de calibración (obtenida mediante análisis de regresión), y

20 b es la intersección de la línea de calibración (obtenida mediante análisis de regresión). Utilizando los parámetros obtenidos de este modo k y b, el contenido de comonomero de las muestras se obtuvo de

$$C_x = k \cdot \frac{A_{1378,x}}{s_x} + b$$

donde

C<sub>x</sub> es el contenido de comonomero de la muestra desconocida

25 A<sub>1378,x</sub> es la absorbancia a apróx. 1378 cm<sup>-1</sup> de la muestra desconocida

s<sub>x</sub> es el espesor de la película preparada de la muestra desconocida

k es la pendiente de la línea de calibración obtenida a partir de las muestras de calibración como anteriormente

b es la intersección de la línea de calibración obtenida a partir de las muestras de calibración.

30 El método proporciona el contenido de comonomero en % en peso o en % en moles, dependiendo de lo que se usó en la calibración. Si se calibra correctamente, el mismo enfoque también se puede usar para determinar el número de grupos metilo, es decir, CH<sub>3</sub> por 1000 átomos de carbono.

## 2. Ejemplos

### Productos químicos usados en los ejemplos

35 Sílice - Grace Davison ES 757,  
THF (tetrahidrofurano) - N<sup>o</sup> CAS 109-99-9, proveedor Scharlau  
2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP), TCI Europe  
EADC (di-cloruro de etil-aluminio) - proveedor Sigma-Aldrich  
BOMAG (octil-butil-Mg)- (Mg(Bu)<sub>1,5</sub>(Oct)<sub>0,5</sub>) - proveedor Chemtura

### 40 A. Ejemplos de catalizador

En los ejemplos a continuación, las relaciones molares (Donador/Mg) son relaciones de componentes añadidos durante el procedimiento de preparación del catalizador.

### Ejemplo de comparación 1 (EC1) - sin donador

Sílice calcinada a 600 °C durante 6 h se usa como material portador. Se usan 5 g de sílice para la síntesis. Se añaden 1,1 mmoles de solución al 25 % en heptano de di-cloruro de etil-aluminio (EADC) por gramo de sílice. El EADC se deja reaccionar con la sílice a una temperatura entre 30 °C y 40 °C durante 1 h. Posteriormente, se añade 1,0 mmol de una solución de Mg-alcoholato por gramo de sílice. La solución de Mg se prepara añadiendo 2-etilhexanol a una solución de octil-butil-Mg (BOMAG) en una relación molar de 1,83 a 1. El reactivo de Mg se deja reaccionar con el EADC durante 1½ h a una temperatura entre 30 °C y 40 °C. Se añade heptano para crear una suspensión. La temperatura de reacción durante la preparación se mantiene entre 30 °C y 40 °C. Posteriormente, se añaden lentamente 0,5 mmoles de TiCl<sub>4</sub> por gramo de sílice durante un tiempo de adición de ½ h. A los componentes se les deja reaccionar entre sí durante 1 h. La temperatura de reacción se mantiene entre 40 °C y 50 °C. Finalmente, el catalizador se seca bajo una corriente de nitrógeno a una temperatura entre 60 °C y 90 °C.

**Ejemplo comparativo 2 (EC2) - THF como donador**

El mismo catalizador se prepara de acuerdo con la descripción del ejemplo comparativo 1, excepto que se añaden 0,52 mmoles de THF por gramo de sílice a una temperatura entre 30 °C y 40 °C durante un período de 20 minutos después de la titanación (relación molar THF/Mg de 0,52)

**15 Ejemplo comparativo 3 (EC3) - DTHFP como donador - Adición de DTHFP con solución de Mg**

Se usó la misma receta que en el ejemplo comparativo 1, con la excepción de que DTHFP se mezcló con la solución de magnesio-alcoholato y, por tanto, se añadió DTHFP junto con la solución de Mg-alcoholato a la sílice tratada con EADC. La relación molar DTHFP/Mg fue de 0,25. La adición se realizó entre 30 °C y 40 °C durante un período de 20 minutos.

**20 Ejemplo comparativo 4 (EC4) - DTHFP como donador - Adición de DTHFP con solución de Mg**

Se usó la misma receta que en el ejemplo de comparación 3, pero la relación molar DTHFP/Mg fue de 0,1.

**Ejemplo comparativo 5 (EC5) - DTHFP como donador - Adición de DTHFP después de la adición de TiCl<sub>4</sub>**

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo comparativo 2, con la excepción de que en lugar de THF, se añadió DTHFP después de la adición de TiCl<sub>4</sub> (relación molar DTHFP/Mg de 0,25) a una temperatura entre 30 - 40 °C, el tiempo de adición fue de 20 minutos.

**Ejemplo comparativo 6 (EC6) - THF como donador - Adición de THF después de la adición de EADC**

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 de la invención, con la excepción de que se usó THF en lugar de DTHFP (relación molar THF/Mg de 0,25). El tiempo de adición fue de 20 minutos y la temperatura de adición de 30 °C

**30 Ejemplo de la invención 1 (EI1) - DTHFP como donador - Adición de DTHFP después de la adición de EADC**

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo comparativo 6 con la excepción de que, en lugar de THF como donador, se usó DTHFP, que se añadió sobre el soporte de sílice después de la adición de EADC pero antes de la adición de la solución de Mg. La relación molar DTHFP/Mg fue de 0,25, El tiempo de adición fue de 20 minutos y la temperatura de adición de 30 °C

**35 Ejemplo comparativo 7 (EC7) - DTHFP como donador - Adición de DTHFP después de la adición de EADC, mayor relación donador/Mg.**

Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo de la invención 1, pero la relación molar de DTHFP/Mg fue de 0,50.

**B. Ejemplos de polimerización (copolimerización de etileno-1-buteno)**

40 Todos los catalizadores se ensayaron en copolimerización de 1-buteno. Se usaron de 40 a 50 mg de catalizador en todas las polimerizaciones y se usó trietilaluminio (TEA) como cocatalizador con una relación Al/Ti de 30. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor a escala de laboratorio de 3 l, cuyo procedimiento es el siguiente: a un reactor vacío de 3 l se le añadieron 55 ml de 1-buteno usando 0,2 bares de presión de nitrógeno y se inició la agitación a 200 rpm. Se alimentaron 1250 ml de propano al reactor de polimerización como medio de polimerización. 45 Después de la adición del medio de reacción, se introdujo hidrógeno (0,75 bares), después de lo cual la temperatura se incrementó a 85 °C. Se añadió un lote de etileno (3,7 bares), a continuación se dejó que la presión del reactor se mantuviera estable a 0,2 bares de sobrepresión y la velocidad de agitación se incrementó a 450 rpm. A continuación,

el catalizador y el cocatalizador se añadieron mediante alimentación automática usando N<sub>2</sub> y 100 ml de propano. La presión total del reactor fue de 38 bares, que se mantuvo mediante una alimentación continua de etileno. El tiempo de polimerización fue de 60 minutos, después de lo cual se detuvo la polimerización ventilando el monómero junto con el medio de reacción. La actividad del catalizador se midió sobre la base de la cantidad de polímero producido.

- 5 Se recibió cierta información sobre el peso molecular y la amplitud del peso molecular a través de los valores de MFR. La cantidad de comonómero de buteno se midió por IR. Los resultados se enumeran en la tabla 1.

**Tabla 1:** Los resultados de polimerización

Ejemplo		EC1	EC2	EC3	EC4	EC5	EC6	EI1	EC7
Donador		no	I	II	II	II	I	II	II
Cantidad de donador	(mol/mol) <sup>1)</sup>	0	0,52	0,25	0,1	0,25	0,25	0,25	0,50
Actividad	[kg PO/g] <sup>2)</sup>	4,4	2,7	0,1	0,8	0,4	0,53	4,0	0,02
C4 <sup>3)</sup>	[% en peso]	4,2	4,6	-	2,9	-	6,2	3,5	--
BD <sup>4)</sup>	[kg/m <sup>3</sup> ]	410	390	-	410	-	-	425	--
MFR <sub>2</sub>	[g/10min]	2,7	2,1	-	n.d. <sup>6)</sup>	-	7,8	1,5	--
MFR <sub>21</sub>	[g/10min]	71,6	52,5	-	13,3	-	-	37,7	--
FRR <sup>5)</sup>	[-]	26,5	25	-	n.d.	-	-	25,1	--

1) Donador/Mg  
 2) "PO" significa copolímero de etileno-1-buteno producido,  
 3) "C4" significa 1-buteno  
 4) "BD" significa densidad aparente,  
 5) "FRR" significa MFR<sub>21</sub>/MFR<sub>2</sub>  
 6) no determinado

I THF

II DTHFP

- 10 El polímero de los ejemplos comparativos EC3, EC5 y EC6 no se analizó debido a la actividad muy pobre.

Los resultados muestran que el donador DTHFP se debe añadir a la sílice después de la adición de EADC para conseguir una actividad razonable en la copolimerización. Además, los resultados muestran que cantidades demasiado altas de donadores dan como resultado la pérdida de actividad.

Se consigue una distribución de peso molecular más estrecha (FRR = 25,1) para EI1 en comparación con el EC1.

- 15 Se puede ver que el peso molecular del EI1 es mayor que el del EC1 y el EC2 (MFR más bajo). En el EC4 el peso molecular es aún más alto que en el EI1, pero la actividad es muy baja y la incorporación de C4 es más pequeña.

La densidad aparente también es mayor en la presente invención.

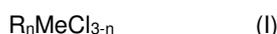
REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un procatalizador, en donde el proceso comprende las etapas en el orden de:

- (a) poner en contacto un soporte inorgánico (IS) con un cloruro alquil-metálico (AMC) obteniendo un primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP),
- (b) poner en contacto dicho primer producto de reacción (1<sup>er</sup> RP) con un compuesto donador de electrones (ED) obteniendo un segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP),
- (c) poner en contacto dicho segundo producto de reacción (2<sup>o</sup> RP) con un compuesto (M) o mezcla (MI) obteniendo un tercer producto de reacción (3<sup>er</sup> RPa) y posteriormente poner en contacto dicho tercer producto de reacción (3<sup>er</sup> RPa) con un compuesto de titanio (TC) obteniendo el procatalizador,

en donde

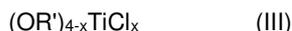
- (i) el cloruro alquil-metálico (AMC) es de fórmula (I)



en donde

R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>,  
 Me es un metal del grupo 13 de la Tabla Periódica, y  
 n es 1 o 2,

- (ii) el compuesto (M) y la mezcla (MI) comprenden un hidrocarbilo y/u óxido de hidrocarbilo unido a magnesio,
- (iii) el compuesto de titanio (TC) es de fórmula (III)

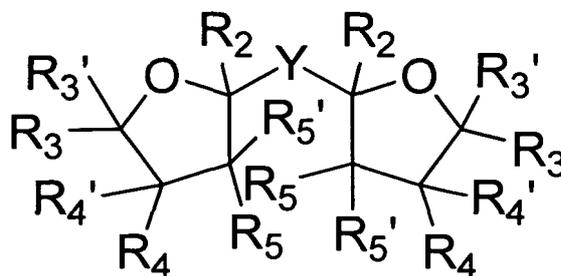


en donde

R' es un grupo hidrocarbilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> y  
 x es un número entero de 3 o 4, y

- (iv) el compuesto donador de electrones (ED) es un compuesto (C) que comprende dos anillos que contienen oxígeno, en donde dichos dos anillos están unidos mediante un puente seleccionado entre el grupo que consiste en un puente de carbono, un puente de silicio, un puente de etano-1,2-diílo, un puente de eteno-1,2-diílo, un puente de alquilaminometilo y un puente de imina,
- (v) la relación molar de ED/Mg es de 0,01 a por debajo de 0,40.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto (C) es de fórmula (IV)



en donde

Y se selecciona entre el grupo que consiste en C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, CHR<sub>1</sub>-CHR<sub>1</sub>, CR<sub>1</sub>=CR<sub>1</sub>, CHR<sub>1</sub>-NR<sub>1</sub> y CR<sub>1</sub>=N, en donde cada R<sub>1</sub> puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, o los dos R<sub>1</sub> pueden formar juntos un anillo alifático de 3 a 6 miembros opcionalmente sustituido con los átomos de C o Si a los que están unidos y  
 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub> y R<sub>5</sub>' son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquilenilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en donde dos o más de R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>', R<sub>4</sub>, R<sub>4</sub>', R<sub>5</sub> y R<sub>5</sub>' pueden formar un anillo, o dos R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> vecinos cualesquiera pueden representar un doble enlace, y opcionalmente al menos uno de los átomos de C del anillo en los anillos que contienen oxígeno puede sustituirse por un heteroátomo

seleccionado entre O, N y P, n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde

Y es C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub> o Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, más preferentemente Y es C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>,

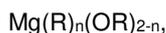
- 5 R<sub>1</sub> son iguales y son un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, más preferentemente son iguales y se seleccionan entre el grupo que consiste en CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  
 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, más preferentemente H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  
 en donde los dos anillos que contienen oxígeno son tetrahidrofurano o tetrahidropirano.

- 10 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto (C) es 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP).

5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el soporte inorgánico (IS) es un óxido inorgánico que tiene grupos hidroxilo superficiales, preferentemente sílice.

- 15 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el metal Me del cloruro alquil-metálico (AMC) de fórmula (I) es Al.

7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto (M) unido a magnesio es de fórmula (II) y la mezcla (MI) comprende diferentes compuestos de fórmula (II), en donde la fórmula (II) es



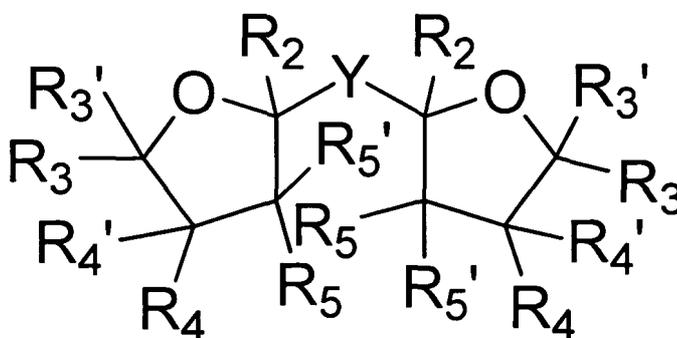
- 20 donde n es 0, 1 o 2,  
 cada R puede ser un grupo hidrocarbilo igual o diferente de 1 a 20 átomos de C.

8. Procatalizador que comprende

- (a) un soporte inorgánico (IS),  
 (b) un compuesto de cloro portado sobre dicho soporte,  
 25 (c) un compuesto de magnesio portado sobre dicho soporte, y  
 (d) un compuesto de titanio portado sobre dicho soporte, y  
 (e) un compuesto donador de electrones (ED) que es un compuesto (C) que comprende dos anillos que contienen oxígeno, en donde dichos dos anillos están unidos mediante un puente seleccionado entre el grupo que consiste en un puente de carbono, un puente de silicio, un puente de etano-1,2-diilo, un puente de eteno-  
 30 1,2-diilo, un puente de alquilaminometilo y un puente de imina,

en donde el procatalizador se ha producido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 con una relación molar de ED/Mg de 0,01 a por debajo de 0,40.

9. Procatalizador de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el compuesto (C) es de fórmula (IV)



- 35 en donde

Y se selecciona entre el grupo que consiste en C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, CHR<sub>1</sub>-CHR<sub>1</sub>, CR<sub>1</sub>=CR<sub>1</sub>, CHR<sub>1</sub>-NR<sub>1</sub> y CR<sub>1</sub>=N, en donde cada R<sub>1</sub> puede ser igual o diferente y puede ser hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, o los dos R<sub>1</sub> pueden formar juntos un anillo alifático de 3 a 6 miembros

- opcionalmente sustituido con los átomos de C o Si a los que están unidos y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> lineal o ramificado, o un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en donde dos o más de R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> pueden formar un anillo, o dos R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> vecinos cualesquiera pueden representar un doble enlace, y opcionalmente al menos uno de los átomos de C del anillo en los anillos que contienen oxígeno puede sustituirse por un heteroátomo seleccionado entre O, N y P, n es igual para ambos anillos que contienen oxígeno y puede ser 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.
- 5
10. Procatalizador de acuerdo con la reivindicación 9, en donde en la fórmula (IV) Y es C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub> o Si(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>, más preferentemente Y es C(R<sub>1</sub>)<sub>2</sub>,
- 10 R<sub>1</sub> son iguales y son un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, más preferentemente son iguales y se seleccionan entre el grupo que consiste en CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>3'</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>4'</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>5'</sub> son iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o ramificado, más preferentemente H, CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, en donde los dos anillos que contienen oxígeno son tetrahidrofurano o tetrahidropirano.
- 15 11. Procatalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el compuesto (C) es 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP).
12. Un sistema catalizador que comprende un procatalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 a 11 y un cocatalizador de activación, preferentemente un cocatalizador de activación que es un compuesto organometálico de fórmula (V)
- 20 
$$R''_{3-n}AlX_n \quad (V)$$
- en donde
- R'' es un alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>,  
 X es un halógeno, y  
 n es 0, 1 o 2, preferentemente 0.
- 25 13. Proceso para producir un copolímero de etileno, proceso que comprende
- (a) introducir un procatalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12 en un reactor de polimerización,
- (b) introducir un cocatalizador, como un cocatalizador que es un compuesto organometálico de fórmula (V) como se define en la reivindicación 12, capaz de activar dicho procatalizador en el reactor de polimerización,
- 30 (c) introducir etileno, α-olefinas de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> y opcionalmente hidrógeno en el reactor de polimerización,
- (d) mantener dicho reactor de polimerización en condiciones tales que se produzca un copolímero de etileno.