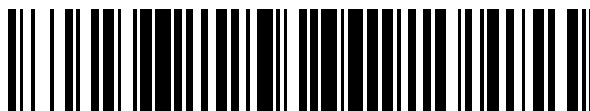


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 898**

51 Int. Cl.:

**C08F 110/06** (2006.01)

**C08F 4/657** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2016 PCT/EP2016/070389**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2017 WO17042054**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2016 E 16759738 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3347384**

54 Título: **Catalizador para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

**10.09.2015 EP 15184570**

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

**04.12.2020**

73 Titular/es:

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

**Via Pontaccio 10**

**20127 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**PIEMONTESI, FABRIZIO;**

**VITALE, GIANNI;**

**LIGUORI, DARIO y**

**MORINI, GIAMPIERO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 797 898 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

Catalizador para la polimerización de olefinas

**Campo de la invención**

5 La presente divulgación se refiere a un catalizador para la (co)polimerización de olefinas, en particular propileno que comprende un componente catalizador sólido que comprende Mg, Bi, Ti y elementos de halógeno y al menos un compuesto donador de electrones interno, un compuesto de alquil aluminio como cocatalizador y un compuesto donador externo que tiene una estructura química específica. La presente divulgación se refiere además al uso de dichos catalizadores procesos para la (co)polimerización de olefinas, en particular propileno.

**Antecedentes de la invención**

15 Los componentes catalizadores para la polimerización de olefinas, tales como etileno y propileno, son ampliamente conocidos en la técnica y son del tipo de categoría Ziegler-Natta. El primer catalizador de este tipo ampliamente usado en la industria se basó en el uso de  $TiCl_3$  sólido obtenido mediante la reducción de  $TiCl_4$  con alquilos de aluminio. La actividad y estereoespecificidad de los catalizadores no fueron tan altas como para que el polímero tuviera que someterse a un tratamiento de extracción de cenizas para retirar los residuos del catalizador y a un paso de lavado para retirar el (polipropileno) polímero atáctico producido. Los catalizadores Ziegler-Natta usados industrialmente comprenden un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el cual están soportados un compuesto de titanio y opcionalmente un compuesto donador de electrones interno, usados en combinación con un compuesto de Al-alquilo.

25 Cuando se usan los catalizadores ZN para la polimerización de propileno, los mismos contienen un donador interno. Más aun, se usan junto con un donador externo (por ejemplo un alcoxisilano) que ayuda a obtener isotacticidad superior. Una de las clases preferidas de donadores internos está constituida por los ésteres de ácido ftálico, siendo el diisobutilftalato el más usado. Los ftalatos se usan como donadores internos en combinación con alquilalcoxisilanos como donador externo. Este sistema catalizador es capaz de proporcionar buenos rendimientos en términos de actividad y polímeros de propileno con alta isotacticidad e insolubilidad en xileno. Sin embargo, es de interés general la posibilidad de aumentar la capacidad intrínseca de los componentes catalizadores sólidos, particularmente de los basados en donadores diferentes a ftalatos, para producir polímeros estereoregulares. En realidad, un componente catalizador intrínsecamente más estereoespecífico permitiría el uso de una cantidad menor de donador interno y/o externo esterorregulador para alcanzar el objetivo de insolubilidad en xileno del polímero y esto, a su vez, se traduciría en la posibilidad de obtener una productividad industrial más alta.

35 Aunque los catalizadores ZN pueden influenciar la tacticidad de las poliolefinas resultantes, aún existe una necesidad de producir polímeros estereorregulares que mantengan una alta isotacticidad y que a la vez tengan una alta velocidad de flujo en estado fundido y una distribución de peso molecular más estrecha. Una alta velocidad de flujo en estado fundido permitirá a un polímero formar fácilmente el artículo pretendido. Una distribución de peso molecular estrecha está asociada con un polímero que tiene una deformación reducida, un encogimiento más uniforme y una mayor elongación al momento de la rotura.

45 En el documento USP 6.057.407 se describe que los polímeros de propileno de alta velocidad de flujo en estado fundido pueden obtenerse al aumentar la respuesta del hidrógeno de un sistema catalizador Ziegler-Natta usando un tetraalquilortosilicato, en particular tetraetilortosilicato. Los polímeros de propileno obtenidos usando dicho sistema catalizador tienen una alta velocidad de flujo en estado fundido pero sufren de baja estereorregularidad, es decir baja isotacticidad.

50 En base a esto, sería muy conveniente encontrar maneras de mejorar la estereoespecificidad de un sistema catalizador mientras se mantiene una alta respuesta de hidrógeno y en particular sería conveniente que este método fuese de amplia aplicabilidad.

55 El documento US4.237.254 divulga una preparación catalizadora en la cual un soporte de hidroxiclورو de magnesio se convierte en un catalizador en base a cloruro de magnesio al hacerlo reaccionar con agentes de halogenación tales como cloruro de benzoilo. Entonces el soporte es molido conjuntamente con un benzoato como donador interno y es tratado con  $TiCl_4$ . Se ha encontrado útil tratar adicionalmente el catalizador con un agente de halogenación adicional tal que pueda incluir compuestos inorgánicos como  $BiCl_3$ . Debido al hecho de que las pasadas comparativas no se realizan de manera consecutiva, el documento no aclara si el uso de agentes de cloración adicionales ayuda en términos de estereoespecificidad en conexión con el uso de benzoatos como donadores internos. Sin embargo, un intento realizado por el solicitante demostró que cuando el uso de  $BiCl_3$  en el catalizador se asocia con la presencia de benzoatos como donadores internos, no hay mejora en la actividad/estereoespecificidad.

El solicitante ha encontrado ahora que, sorprendentemente, cuando el catalizador ZN contiene cierta cantidad de átomos de Bi en combinación con ciertos donadores internos y un donador externo que tiene una estructura química específica, la mejora en la estereoespecificidad se obtiene en combinación con alta MFR cuando se (co)polimerizan las alfa-olefinas tales como propileno.

5

### Compendio de la invención

Por lo tanto, es un objeto de la presente divulgación un catalizador para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en el cual R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido al poner en contacto:

10

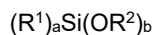
(i) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, Cl y un compuesto donador de electrones interno seleccionado del grupo que consiste en éteres, aminas, silanos, carbamatos, cetonas, ésteres de ácidos alifáticos, ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos, derivados de diol elegidos entre monocarbamatos de monoésteres y monocarbonatos de monoésteres y mezclas de los mismos, en donde dicho componente catalizador sólido comprende de 0,1 a 50%p de Bi con respecto al peso total de dicho componente catalizador sólido;

15

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

20

(iii) al menos un compuesto donador de electrones externo que tiene una fórmula general:



25

en donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  se seleccionan independientemente entre radicales alquilo con 1-8 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos, y a es 0 o 1 y  $a+b=4$ , con la condición de que se excluyan el ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

30

El catalizador de la presente divulgación puede usarse para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en las cuales R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, preferiblemente propileno, opcionalmente en mezcla con etileno.

35

Por lo tanto, constituye un objeto adicional de la presente divulgación un proceso para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  en las que R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, opcionalmente en mezcla con etileno, llevado a cabo en presencia del catalizador como se describió anteriormente.

40

Aunque se divulgan múltiples realizaciones, otras realizaciones adicionales se volverán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada. Como será evidente, ciertas realizaciones, como se divulga en la presente, son capaces de modificaciones en varios aspectos, sin alejarse del espíritu y el alcance de las reivindicaciones tal como se presentan aquí. Por consiguiente, la siguiente descripción detallada debe considerarse como ilustrativa y no restrictiva.

### Descripción detallada de la invención

45

Tal como se usa en la presente, el término "alquilo" se refiere a un grupo univalente lineal o ramificado que tiene la fórmula general  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  en la cual n es un número entero.

50

Tal como se usa en la presente, el término "sustituido" referido a un grupo indica un grupo en el cual al menos uno de los átomos de hidrógeno ha sido reemplazado por al menos un heteroátomo.

Tal como se usa en la presente, el término "heteroátomo" se refiere a un átomo que no es carbono ni hidrógeno. Preferiblemente, los heteroátomos se seleccionan de halógeno, Si, N, O y P.

55

Tal como se usa en la presente, el término "arilo" se refiere a un grupo en el cual al menos cinco átomos de carbono están unidos para formar un anillo aromático que tiene opcionalmente sustituyentes de hidrocarburo que pueden unirse para formar estructuras cíclicas.

60

Tal como se usa en la presente, el término "(co)polimerizar" (o "(co)polimerización") se refiere tanto a la homopolimerización como a la copolimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ .

Preferiblemente, en el componente catalizador sólido (i) el contenido de Bi varía de 0,5 a 40%, más preferiblemente de 0,5 a 35 e incluso más preferiblemente de 0,5 a 20 o especialmente de 1 a 20%p. En otra realización el contenido de Bi varía de 1 a 35, especialmente de 2 a 25%p y en una realización muy particular de 2 a 20%p.

65

Los átomos de Bi preferiblemente derivan de uno o más compuestos de Bi que no tienen enlaces Bi-carbono. En particular, los compuestos de Bi pueden seleccionarse de haluros de Bi, carbonato de Bi, acetato de Bi, nitrato de Bi,

óxido de Bi, sulfato de Bi, sulfuro de Bi. Se prefieren los compuestos en los cuales Bi tiene la valencia +3. Entre los haluros de Bi, se prefieren tricloruro de Bi y tribromuro de Bi. El compuesto de Bi más preferido es BiCl<sub>3</sub>.

5 Las partículas del componente catalizador sólido tienen básicamente una morfología esférica y un diámetro promedio que varía entre 5 y 150 nm, preferiblemente de 20 a 100 nm y más preferiblemente de 30 a 90 nm. Con partículas que poseen una morfología básicamente esférica se quiere hacer referencia a aquellas en las que la relación entre el eje mayor y el eje menor es igual o menor que 1,5 y, preferiblemente, menor que 1,3.

10 En general la cantidad de Mg en el componente catalizador sólido (i) puede variar de 8 a 30%, más preferiblemente de 10 a 25%p con respecto al peso total del componente catalizador sólido.

La cantidad de Ti en el componente catalizador sólido (i) puede variar de 0,5 a 5%, más preferiblemente de 0,7 a 3%p con respecto al peso total del componente catalizador sólido.

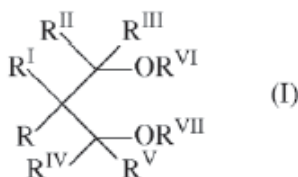
15 Se ha observado que la cantidad de Ti disminuye a medida que la cantidad de Bi aumenta. Como resultado, y este es un aspecto particular de la presente divulgación, la relación molar de Mg/Ti es más alta que la relación correspondiente del catalizador que no contiene Bi.

20 Los átomos de titanio preferiblemente derivan de compuestos de titanio de fórmula Ti(OR<sup>3</sup>)<sub>n</sub>X<sub>4-n</sub> en los cuales n está comprendida entre 0 y 4; X es halógeno y R<sup>3</sup> es un radical hidrocarburo, preferiblemente alquilo, radical que tiene 1-10 átomos de carbono o un grupo COR. Entre ellos, particularmente preferidos son los compuestos de titanio que tienen al menos un enlace de Ti-halógeno, tales como tetrahaluros o halogenoalcoholatos de titanio. Compuestos de titanio específicos preferidos son TiCl<sub>4</sub> y Ti(OEt)Cl<sub>3</sub>.

25 El donador de electrones interno comprendido en el componente catalizador sólido (i) se selecciona del grupo que consiste en éteres, aminas, silanos, carbamatos, cetonas, ésteres de ácidos alifáticos, ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos, derivados de diol elegidos entre monocarbamatos de monoésteres y monocarbonatos de monoésteres y mezclas de los mismos.

30 Cuando el donador interno se selecciona de ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos los donadores preferidos son los ésteres de ácidos ftálicos. Los ésteres preferidos de ácidos alifáticos se seleccionan de ácidos malónicos, glutáricos, maleicos y succínicos. Ejemplos específicos de dichos ésteres son n-butilftalato, diisobutilftalato (DIBP) y di-n-octilftalato.

35 Cuando el donador interno se selecciona de éteres los donadores preferidos se seleccionan de los 1,3 diéteres de la fórmula:



40 en donde R, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup>, R<sup>IV</sup> y R<sup>V</sup> iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno o radicales hidrocarburo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, y R<sup>VI</sup> y R<sup>VII</sup>, iguales o diferentes entre sí, tienen el mismo significado de R-R<sup>V</sup> excepto que no pueden ser hidrógeno; uno o más de los grupos de R-R<sup>VII</sup> pueden unirse para formar un ciclo. Los 1,3-diéteres en los cuales R<sup>VI</sup> y R<sup>VII</sup> se seleccionan de radicales alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> son particularmente preferidos.

45 Además es posible usar mezclas de los donadores mencionados anteriormente. Mezclas específicas son las constituidas por ésteres de ácidos succínicos y 1,3 diéteres como se divulga en el documento WO2011/061134.

50 Cuando se desea aumentar la capacidad del catalizador para distribuir un comonomero de olefina en una cadena de polímero, tal como en caso de producción de copolímeros de etileno/propileno, se prefiere elegir el donador de electrones interno entre los donadores monofuncionales, elegidos entre los éteres y ésteres de alquiloC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos monocarboxílicos alifáticos. Los éteres preferidos son los éteres alifáticos C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> y en particular, los éteres cíclicos que tienen preferiblemente 3-5 átomos de carbono, tales como tetrahidrofurano, dioxano. Ésteres preferidos son el etilacetato y el metilformiato. Entre ellos el tetrahidrofurano y el etilacetato son los más preferidos.

55 En general, la cantidad final del compuesto donador de electrones interno en el componente catalizador sólido (i) puede variar de 0,5 a 40%, preferiblemente en el rango de 1 a 35%p.

Se ha observado también que la relación molar de Mg/donador interno se ve influenciada por la presencia de Bi y en general es más alta que la relación correspondiente para los componentes catalizadores sólidos que no contienen Bi.

5 En caso de que el donador pertenezca a ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos, en particular ftalatos, la relación molar de Mg/Ti es igual o más alta que 13, preferiblemente en el rango de 14-40 y más preferiblemente de 15 a 40. Por consiguiente, la relación molar Mg/donador interno es más alta que 16, más preferiblemente más alta que 17 y a menudo en el rango de 18 a 50.

10 En caso de que el donador de electrones interno pertenezca a diéteres de la fórmula (I), la relación molar de Mg/Ti es más alta que 6, preferiblemente más alta que 7, mientras que la relación molar de Mg/donador interno varía típicamente de 9 a 20 y preferiblemente de 10 a 20.

15 La preparación del componente catalizador sólido (i) puede llevarse a cabo de acuerdo con varios métodos. De acuerdo con uno de estos métodos, el dicloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio, el compuesto de Bi y los compuestos donadores de electrones internos se muelen juntos en condiciones en las cuales ocurre la activación del dicloruro de magnesio. Los productos obtenidos de ese modo pueden ser tratados una o más veces con un exceso de  $TiCl_4$  a una temperatura entre 80 y 135°C. Este tratamiento es seguido por lavados con disolventes de hidrocarburo hasta que los iones de cloruro ya no son detectables con técnicas estándar. De acuerdo con un método adicional, el producto obtenido al moler conjuntamente el cloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio, el compuesto de Bi y los compuestos donadores de electrones internos se tratan con hidrocarburos halogenados tales como 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorometano, etc. El tratamiento se lleva a cabo durante un período de 1 a 4 horas y a una temperatura a partir de 40°C hasta el punto de ebullición del hidrocarburo halogenado. Cualquier compuesto de Bi puede usarse en la técnica de molido conjunto, siendo el más preferido  $BiCl_3$ . Cuando se usa la técnica de molido para preparar el componente catalizador la cantidad final de Bi varía preferiblemente de 0,1 a 50% en peso.

20 De acuerdo con otro método, el componente catalizador sólido (i) puede ser preparado mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula  $Ti(OR)_qX_y$ , donde q es la valencia de titanio e y es un número entre 1 y q, preferiblemente  $TiCl_4$ , con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula  $MgCl_2 \cdot pR^4OH$ , donde p es un número entre 0,1 y 6, preferiblemente de 2 a 3,5 y  $R^4$  es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. El aducto puede prepararse de manera adecuada en forma esférica al mezclar alcohol y cloruro de magnesio, operando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego, el aducto se mezcla con un hidrocarburo inerte inmiscible con el aducto creando así una emulsión que se aplaca rápidamente causando la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados de acuerdo con este procedimiento se describen en los documentos USP 4.399.054 y USP 4.469.648. El aducto obtenido de este modo puede hacerse reaccionar directamente con un compuesto de Ti o puede ser sometido previamente a una desalcoholización controlada térmica (80-130°C) de modo de obtener un aducto en el que la cantidad de moles de alcohol sea en general inferior a 3, preferiblemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede llevarse a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholizado o como tal) en  $TiCl_4$  frío (en general a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-2 horas. El tratamiento con  $TiCl_4$  puede llevarse a cabo una o más veces. Si se usa el compuesto donador de electrones puede agregarse en las relaciones deseadas durante el tratamiento con  $TiCl_4$ . En la alternativa, como se describe en el documento WO2004/106388, puede agregarse como un reactivo fresco al componente catalizador intermedio sólido obtenido por la reacción descrita anteriormente entre el aducto y el compuesto de Ti.

25 Varias maneras están disponibles para agregar uno o más compuestos de Bi en la preparación catalizadora. De acuerdo con la opción preferida, al menos un compuesto de Bi se incorpora directamente en el aducto de  $MgCl_2 \cdot pR^4OH$  durante su preparación. En particular, al menos un compuesto de Bi puede agregarse en la etapa inicial de la preparación de aducto al mezclarlo junto con  $MgCl_2$  y el alcohol. De manera alternativa, puede agregarse al aducto fundido antes del paso de emulsificación. La cantidad de Bi introducida varía de 0,1 a 1 mol por mol de Mg en el aducto. Los compuestos de Bi preferidos a ser incorporados directamente en el aducto de  $MgCl_2 \cdot pR^4OH$  son haluros de Bi, en particular  $BiCl_3$ .

30 De acuerdo con una realización específica, el componente catalizador sólido (i) comprende un aducto de base de Lewis que comprende  $MgCl_2$ , un alcohol  $R^5OH$  en el cual  $R^5$  es un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$ , presente en una relación molar con  $MgCl_2$  que varía de 0,1 a 6 y uno o más compuestos de Bi en una cantidad de modo que los átomos de Bi varían de 0,1 a 1 mol por mol de Mg. Los compuestos de Bi preferidos son los haluros de Bi, en particular  $BiCl_3$ .

35 La preparación de los componentes catalizadores sólidos (i) en forma esférica se describen por ejemplo en las Solicitudes de Patentes Europeas EP-A-395083, WO98/44009 y WO02/051544.

Los componentes catalizadores sólidos obtenidos de acuerdo con el método anterior muestran un área superficial (por método B.E.T.) en general entre 20 y 500  $m^2/g$  y preferiblemente entre 50 y 400  $m^2/g$  y una porosidad total (por

método B.E.T.) más alta que 0,2 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente entre 0,3 y 0,6 cm<sup>3</sup>/g. La porosidad (método Hg) debido a los poros con un radio de hasta 10.000 Å en general varía de 0,3 a 1,5 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente de 0,45 a 1 cm<sup>3</sup>/g.

5 El componente catalizador sólido tiene un tamaño de partícula promedio que varía de 5 a 120 nm y más preferiblemente de 10 a 100 nm.

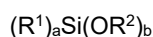
10 Como se mencionó, en cualquiera de los métodos de preparación descritos anteriormente los compuestos donadores de electrones internos deseados pueden agregarse como tales o, en una manera alternativa, pueden obtenerse *in situ* al usar un precursor apropiado capaz de ser transformado en el compuesto donador de electrones deseado por medio, por ejemplo, de reacciones químicas conocidas tales como eterificación, alquilación, esterificación, transesterificación, etc.

15 El componente catalizador sólido (i) se convierte en catalizadores para la polimerización de olefinas al hacerlo reaccionar con compuestos de organoaluminio (ii) y al menos un donador de electrones externo (iii) de acuerdo con métodos conocidos.

20 El compuesto de alquilo-Al (ii) se elige preferiblemente entre los compuestos de trialquilaluminio tales como por ejemplo trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible usar haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como AlEt<sub>2</sub>Cl y Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, posiblemente mezclados con los trialquilaluminios citados anteriormente.

La relación de Al/Ti es más alta que 1 y en general está comprendida entre 50 y 500.

25 Al menos un compuesto donador de electrones externo (iii) es un compuesto de silicio que tiene la fórmula general



30 en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre los radicales alquilo con 1-8 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos, en donde a es 0 o 1 y a+b=4. Preferiblemente, cuando a es 0 los grupos R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente de los radicales alquilo que tienen 2-6, preferiblemente 2-4, átomos de carbono.

35 Un primer grupo de compuestos de silicio preferidos de la fórmula (II) son aquellos para los cuales a es 1, b es 3 y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre radicales alquilo que tienen 2-6, preferiblemente 2-4, átomos de carbono, siendo particularmente preferido el trietoxisilano de isobutilo (iBTES).

Un grupo adicional de compuestos de silicio preferidos de la fórmula (II) son aquellos para los cuales a es 0, b es 4 y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre radicales alquilo con 2-6, preferiblemente 2-4, átomos de carbono, siendo particularmente preferido el tetraetoxisilano.

40 El compuesto donador de electrones externo (iii) se usa en una cantidad tal que proporcione una relación molar entre el compuesto de organoaluminio y dicho compuesto donador de electrones externo (iii) de 0,1 a 200, preferiblemente de 1 a 100 y más preferiblemente de 3 a 50.

45 El catalizador de la presente divulgación puede usarse para la (co)polimerización de olefinas CH<sub>2</sub>=CHR, en las cuales R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, preferiblemente propileno, opcionalmente en mezcla con etileno.

50 Por lo tanto, constituye un objeto adicional de la presente divulgación un proceso para la (co)polimerización de olefinas CH<sub>2</sub>=CHR en las que R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, opcionalmente en mezcla con etileno, llevado a cabo en presencia del catalizador como se describió anteriormente.

55 Cuando la olefina CH<sub>2</sub>=CHR es propileno, el proceso de la presente divulgación puede producir homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno con etileno y/u olefina CH<sub>2</sub>=CHR diferente a propileno, en donde dichos copolímeros de propileno pueden comprender hasta 40%p de etileno y/o de olefina CH<sub>2</sub>=CHR diferente a propileno, preferiblemente hasta 20%p.

De acuerdo con una primera realización, dicho proceso se lleva a cabo en presencia de una alimentación de hidrógeno. El hidrógeno se usa como un regulador de peso molecular.

60 El proceso de polimerización puede llevarse a cabo de acuerdo con técnicas conocidas, por ejemplo, una polimerización en suspensión usando como diluyente un disolvente de hidrocarburo inerte o polimerización a granel usando el monómero líquido (por ejemplo propileno) como un medio de reacción. Más aun, es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa operando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitado mecánicamente. También es posible llevar a cabo un proceso de polimerización secuencial de múltiples etapas en el cual se usa la misma o diferentes técnicas de polimerización.

La polimerización se lleva a cabo en general a una temperatura de 20 a 120°C, preferiblemente de 40 a 80°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo es en general entre 0,5 y 5 MPa, preferiblemente entre 1 y 4 MPa. En la polimerización a granel, la presión de trabajo es en general entre 1 y 8 MPa, preferiblemente entre 1,5 y 5 MPa.

Como ya se explicó, el sistema catalizador de la presente divulgación muestra la capacidad de producir poliolefina, particularmente polímeros de propileno, con alta velocidad de flujo en estado fundido y una mayor estereoespecificidad en comparación con catalizadores producidos en las mismas condiciones pero sin incluir átomos de Bi. Más aun y también en este caso sorprendentemente, los polímeros producidos con el sistema catalizador de la presente divulgación muestran una distribución de peso molecular más estrecha en comparación con el producto obtenido con el sistema catalizador que no contiene Bi.

En las condiciones de polimerización indicadas en la sección experimental, el catalizador de la presente divulgación es capaz de producir polipropileno con una isotacticidad, expresada en términos de insolubilidad en xileno, de al menos 97% en correspondencia con la velocidad de flujo en estado fundido de al menos 50.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la divulgación sin limitarla.

## Ejemplos

### Caracterizaciones

#### Determinación de Mg, Ti

La determinación del contenido de Mg y Ti en el componente catalizador sólido se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de plasma acoplado por inducción en un Espectrómetro I.C.P de ARL Accuris.

La muestra se preparó pesando analíticamente, en un crisol de platino Fluxy, 0,140.3 gramos de catalizador y 2 gramos de mezcla 1/1 de metaborato/tetraborato de litio. Después de la adición de algunas gotas de la solución de KI, el crisol se inserta en un aparato especial "Claisse Fluxy" para su combustión completa. El residuo se recogió con una solución de HNO<sub>3</sub> v/v al 5% y luego se analizó a través de ICP en las siguientes longitudes de onda: Magnesio, 279,08 nm; Titanio, 368,52 nm.

#### Determinación de Bi

La determinación del contenido de Bi en el componente catalizador sólido se ha llevado a cabo a través de espectroscopía de plasma acoplado por inducción en un "espectrómetro I.C.P de ARL Accuris.

La muestra se preparó al pesar analíticamente en un matraz volumétrico de 200 cm<sup>3</sup> 0,140,3 gramos de catalizador. Después de la adición lenta de 10 mililitros de solución de HNO<sub>3</sub> v/v al 65% y 50 cm<sup>3</sup> de agua destilada, la muestra se somete a digestión durante 446 horas. Luego el matraz volumétrico se diluye a la marca con agua desionizada. La solución resultante se analiza directamente a través de ICP en la siguiente longitud de onda: Bismuto, 223,06 nm.

#### Determinación del contenido de donador interno

La determinación del contenido de donador interno en el compuesto catalítico sólido se realizó a través de cromatografía gaseosa. El componente sólido se disolvió en acetona, se agregó un estándar interno y se analizó una muestra de la fase orgánica en un cromatógrafo de gases para determinar la cantidad de donador presente en el compuesto catalizador de partida.

#### Determinación de X.I.

Se colocaron 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo equipado con un enfriador y un condensador de reflujo y esto se mantuvo en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó hasta 135°C y se mantuvo en agitación durante aproximadamente 60 minutos. La solución final se dejó enfriar hasta 25°C en agitación continua y luego se filtró el polímero insoluble. A continuación, el filtrado se evaporó en un flujo de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales y luego, por diferencia, el X.I. %.

#### Distribución de peso molecular (Mw/Mn)

Los pesos moleculares y distribución de peso molecular se midieron a 150°C usando un instrumento Waters Alliance GPCV/2000 equipado con cuatro columnas de lecho mixto PLgel Olexis que tenían un tamaño de partícula de 13 mm. Las dimensiones de las columnas fueron 300 x 7,8 mm. La fase móvil utilizada fue 1,2,4-triclorobenceno (TCB)

5 destilado al vacío y la velocidad de flujo se mantuvo a 1,0 ml/min. La solución de muestra se preparó al calentar la muestra en agitación a 150°C en TCB durante una a dos horas. La concentración fue 1 mg/ml. Para prevenir la degradación, se agregaron 0,1 g/l de 2,6-di-*tert*-butil-p-cresol. Se inyectaron 300 µl (valor nominal) de solución en el conjunto de columnas. Se obtuvo una curva de calibración usando 10 muestras estándar de poliestireno (kit EasiCal de Agilent) con pesos moleculares en el rango de 580 a 7.500.000. Se asumió que los valores K de la relación Mark-Houwink fueron:

$$K = 1,21 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$$

10 y  $\alpha = 0,706$  para los estándares de poliestireno,

$$K = 1,90 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$$

15 y  $\alpha = 0,725$  para las muestras experimentales.

Se utilizó un ajuste polinomial de tercer orden para interpolar los datos experimentales y obtener la curva de calibración. La adquisición y procesamiento de datos se realizó utilizando el programa Empowers 3 Chromatography Data Software de Waters con opción GPC.

20 Velocidad de flujo en estado fundido (MIL)

La velocidad de flujo en estado fundido MIL del polímero se determinó de acuerdo con ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg).

Análisis de la microestructura de polímero

25 El análisis se llevó a cabo en fracciones insolubles en xileno, se disolvieron aproximadamente 40 mg de polímero en 0,5 ml de 1,1,2,2-tetracloroetano-d2. Se adquirieron espectros de <sup>13</sup>C-NMR a 120°C en un espectrómetro Bruker AV-600 equipado con una criosonda, operando a 150,91 MHz en el modo de transformación de Fourier. Se usaron un pulso de 90°, 15 segundos de retraso entre los pulsos y Desacoplamiento de Pulso Compuesto (CPD, secuencia bi\_WALTZ\_65\_64pl) para eliminar el acoplamiento 1H-13C. Aproximadamente 512 aumentos transitorios se almacenaron en 64K puntos de datos utilizando una ventana espectral de 9000 Hz. El pico de pentada mmmm en la región de metilo a 21,80 ppm se usó como referencia interna. La tacticidad se evaluó desde integrales de pentadas en la región de metilo usando el análisis de microestructuras descrito en la literatura ("Studies of the stereospecific polymerization mechanism of propylene by a modified Ziegler-Natta catalyst based on 125 MHz <sup>13</sup>C n.m.r. spectra" Y. Inoue, Y. Itabashi, R. Chûjô Polymer, 1984, 25, 1640, y "Two-site model analysis of <sup>13</sup>C NMR. of polypropylene polymerized by Ziegler- Natta catalyst with external alkoxy silane donors" R. Chujo, Y. Kogure, T. Väänänen Polymer, 1994, 35, 339). La distribución de pentadas experimental se fijó usando el modelo de dos sitios descrito en la segunda referencia. En la Tabla 2 solo se indica la pentada mmmm de la porción de polímero generada del "sitio de Bernoulli asimétrico" definido de acuerdo con Chûjô.

40 Composición de copolímeros de etileno/propileno a través de análisis de <sup>13</sup>C NMR

Se adquirieron espectros de <sup>13</sup>C-NMR en un espectrómetro Bruker AV-600 equipado con una criosonda, operando a 160,91 MHz en el modo de transformación de Fourier a 120°C.

45 El pico del carbono de metilo en la pentada mmmm se usó como referencia interna a 21,8 ppm. Las muestras se disolvieron en 1,1,2,2-tetracloroetano-d2 a 120°C con una concentración de 8 % p/v. Cada espectro se adquirió con un pulso de 90°, 15 segundos de retraso entre los pulsos y CPD (Desacoplamiento Programado Compuesto) para eliminar el acoplamiento <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C . 512 aumentos transitorios se almacenaron en 32K puntos de datos utilizando una ventana espectral de 9000 Hz.

Las asignaciones de los espectros se realizaron de acuerdo con Kakugo (M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma y T. Miyatake Macromolecules, 1982, 15, 1150) y la evaluación de distribución de triadas se evaluó usando las siguientes relaciones:

55

PPP = 1003[T <sub>ββ</sub> ]/S	PPE = 1003[T <sub>βδ</sub> ]/S	EPE = 1003[T <sub>δδ</sub> ]/S
PEP = 1003[S <sub>ββ</sub> ]/S	PEE= 1003[S <sub>βδ</sub> ]/S	EEE = 1003(0.25 [S <sub>γδ</sub> ]+0,5 [S <sub>δδ</sub> ])/S

60 Donde S = ([T<sub>ββ</sub>] + [T<sub>βδ</sub>] + [T<sub>δδ</sub>] + [S<sub>ββ</sub>] + [S<sub>βδ</sub>] + 0,25 [S<sub>γδ</sub>] + 0,5 [S<sub>δδ</sub>]) y [T<sub>ββ</sub>], [T<sub>βδ</sub>], [T<sub>δδ</sub>], [S<sub>ββ</sub>], [S<sub>βδ</sub>], [S<sub>γδ</sub>] y [S<sub>δδ</sub>] son las integrales de las regiones pico que corresponden al átomo de carbono específico (nomenclatura de acuerdo con C. J. Carman, R. A. Harrington y C. E. Wilkes Macromolecules, 1977, 10, 536).



La composición de copolímero se obtuvo de la distribución de triadas como: Etileno (%mol) =  $EEE + PEE + PEP$ . El etileno %p se calculó entonces a partir de la composición molar.

#### 5 Procedimiento para la preparación del aducto esférico

El aducto  $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$  microesferoidal se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 2 del documento WO98/44009, con la diferencia de que  $BiCl_3$  estaba en forma de polvo y se agregó en la cantidad indicada en la Tabla 1 en el paso de preparación del aducto  $MgCl_2$ -EtOH fundido. Las partículas esféricas sólidas obtenidas, que contenían 57% de etanol, se sometieron al paso de desalcoholización bajo flujo de nitrógeno tibio hasta que el nivel de etanol alcanzó 50%p.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido en base a ftalato

300 ml de  $TiCl_4$  se introdujeron a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después del enfriamiento hasta  $0^\circ C$ , mientras se agitaba, se agregaron secuencialmente diisobutilftalato y 15,0 g del aducto esférico (preparado como se describió anteriormente) en el matraz. La cantidad de donador interno cargado era tal de modo de cumplir con una relación molar de Mg/donador de 8. La temperatura se aumentó hasta  $100^\circ C$  y se mantuvo durante 1 hora. Posteriormente la agitación se detuvo, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a  $100^\circ C$ . Después de retirar el sobrenadante se agregó  $TiCl_4$  nuevo adicional para alcanzar nuevamente el volumen de líquido inicial. La mezcla se calentó entonces a  $120^\circ C$  y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. Este último tratamiento se repitió en condiciones idénticas con la diferencia de que el contacto a  $120^\circ C$  duró 15 minutos. Después de retirar la fase líquida el sólido se lavó con heptano anhidro seis veces en un gradiente de temperatura descendente hasta alcanzar  $60^\circ C$  y una vez a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

Procedimiento para la preparación del componente catalizador sólido en base a glutarato

300 ml de  $TiCl_4$  se introdujeron a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno en un matraz de fondo redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro. Después del enfriamiento hasta  $0^\circ C$ , mientras se agitaba, se agregaron secuencialmente 0,61 g de  $BiCl_3$  en forma de polvo y 15,0 g de aducto esférico preparado como se describió anteriormente en el matraz. La temperatura se elevó a  $40^\circ C$  y se agregaron 1,5 g de dietil 3,3-dipropilglutarato a esta temperatura (la cantidad de donador interno alimentado era tal de modo de cumplir con una relación molar Mg/donador = 14). La temperatura se aumentó hasta  $120^\circ C$  y se mantuvo durante 1 hora. Posteriormente la agitación se detuvo, el producto sólido se dejó asentar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a  $120^\circ C$ . Después de retirar el líquido, se agregaron 300 mL adicionales de  $TiCl_4$  nuevo y 1,5 g de dietil 3,3-dipropilglutarato. La mezcla se volvió a calentar entonces a  $120^\circ C$  y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos en agitación. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a  $120^\circ C$ . Después de retirar el líquido, se agregaron 300 ml adicionales de  $TiCl_4$  nuevo. La mezcla se calentó entonces a  $120^\circ C$  y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos en agitación. La agitación se detuvo nuevamente, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón a  $120^\circ C$ . El sólido se lavó con heptano anhidro cuatro veces a  $90^\circ C$  y una vez con i-hexano a  $25^\circ C$ . Luego, el sólido obtenido se secó al vacío y se analizó.

45

#### Procedimiento general para la polimerización de propileno

Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizadores, líneas de alimentación de monómeros y camisa termostática, se purgó con flujo de nitrógeno a  $70^\circ C$  durante una hora. Se cargó una suspensión que contenía 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de  $AlEt_3$  (6,66 mmol), 0,33 mmol de donador externo y 0,006 4 0,010 g de componente catalizador sólido, previamente precontactado durante 5 minutos. Se usaron ya sea tetraetoxisilano (TEOS), iso-butil-trietoxisilano (iBTES) y n-propil trimetoxisilano (n-PTMS) como donador externo como se especifica en la Tabla 2.

Se cerró el autoclave y se agregó la cantidad deseada de hidrógeno. Luego, en agitación, se alimentaron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó hasta  $70^\circ C$  en aproximadamente 10 minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante 2 horas. Al finalizar la polimerización, se eliminó el propileno sin reaccionar; el polímero se recuperó y se secó a  $70^\circ C$  al vacío durante 3 horas. Entonces el polímero se pesó y caracterizó.

#### 60 Procedimiento general para la copolimerización de etileno y propileno

Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizadores, líneas de alimentación de monómeros y camisa termostática, se purgó con flujo de nitrógeno a  $70^\circ C$  durante una hora. Entonces, a  $30^\circ C$  bajo flujo de propileno (0,5 bar), se cargó una suspensión que

5 contenía 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt<sub>3</sub>, 0,33 mmol de donador externo y 0,004 4 0,010 g de componente catalizador sólido, previamente precontactado durante 5 minutos. El autoclave se cerró; posteriormente se añadió la cantidad de hidrógeno indicada en la Tabla 3. Luego, en agitación, se alimentó 1,2 kg de propileno líquido junto con la cantidad requerida de etileno (5 g) en aproximadamente 10-15 minutos durante la subida de temperatura de 30°C hasta 70°C. La polimerización se llevó a cabo a 70°C durante dos horas y el etileno se alimentó continuamente para mantener una presión constante. Al finalizar la polimerización, los monómeros sin reaccionar se retiraron; el polímero se recuperó y se secó a 70°C al vacío durante tres horas. Entonces el polímero se pesó y caracterizó.

10 Ejemplos 1-9 y Ejemplos comparativos C1 - C9: polimerización de propileno

15 Los componentes catalizadores sólidos en base a ftalato de los Ejemplos 1-9 se prepararon a partir de aductos esféricos MgCl<sub>2</sub>·pC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH usando el método general descrito anteriormente. El componente catalizador sólido en base a ftalato usado en los ejemplos comparativos 1-9 se preparó a partir de un MgCl<sub>2</sub>·pC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH preparado de acuerdo con el procedimiento general pero que contenía BiCl<sub>3</sub>. Su composición y desempeño relacionado en relación con la polimerización de propileno llevada a cabo como se describe en el procedimiento general se indican en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1: Composición del componente catalizador sólido

	Síntesis de soporte	Composición de soporte			Componente catalizador sólido			
	Bi/Mg % mol	Mg %p.	Bi %p.	EtOH/Mg m.r.	Mg %p.	Ti %p.	Bi %p.	DIBP %p.
Ej. 1-9	2,7	11,2	2,6	2,3	20,0	1,0	2,2	6,9
Ej. Comp. C1-C9	--	12,5	-	2,2	18,6	-	-	11,7

20 Tabla 2: Polimerización de propileno

	ED	Alimentación con H <sub>2</sub>	Rendimiento	MIL	XI	Mw/Mn	mmmm
	tipo	mL	Kg/g	g/10'	%p.		%p.
Ej. 1	TEOS	1500	26	60	97,9	5,8	95,54
Ej. 2	TEOS	3000	27	150	97,7	4,7	96,65
Ej. 3	TEOS	9000	28	750	97,0	/	/
C1	TEOS	1500	26	58	95,5	6,8	94,49
C1	TEOS	3000	28	160	96,0	4,9	95,23
C3	TEOS	9000	35	1000	94,2	/	/
Ej. 4	iBTES	1500	24	7	98,3	5,0	97,03
Ej. 5	iBTES	3000	31	23	98,3	5,0	97,70
Ej. 6	iBTES	9000	46	230	98,2	/	/
C4	iBTES	1500	33	11	96,7	5,5	95,88
C5	iBTES	3000	42	32	97,1	4,8	96,44
C6	iBTES	9000	42	240	97,3	/	/
Ej. 7	nPTMS	1500	24	5,1	98,4	/	/
Ej. 8	nPTMS	3000	25	19,6	98,2	/	/
Ej. 9	nPTMS	9000	28	130	97,2	/	/
C7	nPTMS	1500	24	8,4	96,9	/	/
C8	nPTMS	3000	27	24,2	96,4	/	/
C9	nPTMS	9000	32	240	94,0	/	/

## ES 2 797 898 T3

### Ejemplos 10-12

5 Los componentes catalizadores sólidos en base a ftalato usados en los ejemplos 1-9 se emplearon en la copolimerización de propileno con etileno llevada a cabo como se describe en el procedimiento general. Las condiciones específicas que se relacionan con una cantidad de hidrógeno y donador externo se indican en la Tabla 3.

### Ejemplo comparativo 10

10 Los componentes catalizadores sólidos en base a ftalato usados en los Ejemplos Comparativos 1-9 se emplearon en la copolimerización de propileno con etileno llevada a cabo como se describe en el procedimiento general. Las condiciones específicas que se relacionan con una cantidad de hidrógeno y donador externo se indican en la Tabla 3.

### Ejemplos 13-14

15 Un componente catalizador sólido en base a glutarato de acuerdo con el procedimiento general se empleó en la copolimerización de propileno con etileno llevada a cabo de acuerdo con el procedimiento general descrito. Las condiciones específicas que se relacionan con una cantidad de hidrógeno y donador externo se indican en la Tabla 3.

20 Tabla 3

Ejemplo	ED	Hidrógeno L	Rendimiento kg/g	C2 %p	XS %p	MIL g/10'
10	TEOS	0,8	35	4,2	12,8	7
11	TEOS	9,0	26	3,7	11,6	600
12	IBTES	9,0	54	3,9	9,1	125
C 10.	TEOS	0,8	32	3,7	16,0	8
13.	TEOS	9,0	39	3,5	11,3	320
14.	IBTES	9,0	65	3,5	9,1	89

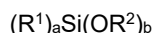
## REIVINDICACIONES

1. Un catalizador para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en el cual R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, que comprende el producto obtenido al poner en contacto:

(i) un componente catalizador sólido que comprende Ti, Mg, Cl y un compuesto donador de electrones interno seleccionado del grupo que consiste en éteres, aminas, silanos, carbamatos, cetonas, ésteres de ácidos alifáticos, ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos, derivados de diol elegidos entre monocarbamatos de monoésteres y monocarbonatos de monoésteres y mezclas de los mismos, en donde dicho componente catalizador sólido comprende de 0,1 a 50%p de Bi con respecto al peso total de dicho componente catalizador sólido;

(ii) un compuesto de alquilaluminio y

(iii) al menos un compuesto donador de electrones externo que tiene la fórmula general:



en donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  se seleccionan independientemente entre radicales alquilo con 1-8 átomos de carbono, que contienen opcionalmente heteroátomos, y a es 0 o 1 y  $a+b=4$ , con la condición de que se excluyan el ciclohexiltrimetoxisilano, t-butiltrimetoxisilano y texiltrimetoxisilano.

2. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la cantidad de Bi varía de 0,5 a 40%p.

3. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual los átomos de Bi derivan de haluros de Bi.

4. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el compuesto donador de electrones interno se selecciona del grupo que consiste en ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos, ésteres de ácidos malónicos y ésteres de ácidos glutáricos.

5. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual el donador interno se selecciona de ésteres de alquilo y arilo de ácidos policarboxílicos aromáticos opcionalmente sustituidos y la relación molar Mg/Ti es igual a, o más alta que, 13 y la relación molar de Mg/donador interno es más alta que 16.

6. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el compuesto de alquil aluminio (ii) se elige entre los compuestos de trialquil aluminio.

7. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual en el compuesto de silicio (iii), cuando a es 0, los grupos  $\text{R}^2$  se seleccionan independientemente de los radicales alquilo que tienen 2-6 átomos de carbono.

8. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual los compuestos de silicio (iii) son aquellos para los cuales a es 1, b es 3 y  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  se seleccionan independientemente entre radicales alquilo con 2-6 átomos de carbono.

9. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el cual  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  se seleccionan independientemente entre radicales alquilo con 2-4 átomos de carbono.

10. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual los compuestos de silicio se seleccionan de isobutil trietoxisilano (iBTES) y tetraetoxisilano (TEOS).

11. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la relación molar entre el compuesto de alquil aluminio (ii) y el compuesto donador de electrones externo (iii) varía de 0,1 a 200, preferiblemente de 1 a 100.

12. Un proceso para la (co)polimerización de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , en donde R es un radical hidrocarbilo con 1-12 átomos de carbono, opcionalmente en mezcla con etileno, llevado a cabo en presencia del catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual el  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  es propileno y se producen copolímeros de propileno, en donde dichos copolímeros comprenden hasta 40% en peso de etileno y/o de olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  diferentes a propileno.

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual el  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  es propileno y se producen homopolímeros de propileno.

15. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 12-14 llevado a cabo con un proceso de polimerización secuencial de múltiples etapas.