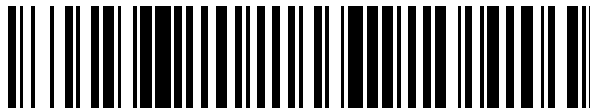


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 378**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2015 PCT/EP2015/067465**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016 WO16016355**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2015 E 15752947 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3186290**

54 Título: **Catalizador sólido para la (co)polimerización de alfa-olefinas y procedimiento para la preparación del mismo**

30 Prioridad:

31.07.2014 IT MI20141392

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

19.01.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MASI, FRANCESCO;
SOMMAZZI, ANNA y
POLESELLO, MARIO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 802 378 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 sólido para la (co)polimerización de alfa-olefinas y procedimiento para la preparación del mismo

La presente invención se refiere a un catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas y a un procedimiento para la preparación del mismo.

5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un catalizador del tipo Ziegler-Natta mejorado con actividad elevada y estabilidad térmica que, en combinación con un cocatalizador apropiado, forma un sistema catalítico que es particularmente eficaz en procedimientos de polimerización y copolimerización a alta temperatura para α -olefinas, especialmente etileno, para conseguir altos niveles de productividad industrial. La presente invención se refiere además a un procedimiento original para obtener dicho catalizador sólido, que comprende disolver y volver a precipitar
10 compuestos de titanio, magnesio y opcionalmente un metal seleccionado de hafnio y zirconio en un líquido de hidrocarburo en presencia de agentes de cloración y/o reducción que son solubles en dicho líquido de hidrocarburo.

Se conoce bien que las α -olefinas, y en particular etileno, pueden polimerizarse en procedimientos de baja, media y alta presión usando sistemas catalíticos del tipo Ziegler-Natta (ZN) para dar polímeros sustancialmente lineales con altos pesos moleculares. Estos sistemas catalíticos están compuestos generalmente de un catalizador a base de uno o más
15 elementos del cuarto al sexto grupo de la tabla periódica, en combinación con un cocatalizador normalmente compuesto de un compuesto organometálico de aluminio, específicamente un trialkilaluminio. En particular se conocen sistemas catalíticos de ZN que comprenden un catalizador sólido que contienen un metal de transición (generalmente titanio), un metal divalente (generalmente magnesio), un halógeno (generalmente cloro) y opcionalmente un compuesto donador de electrones.

20 Se conoce también que la (co)polimerización de etileno a temperaturas elevadas (160-260 °C) tiene ventajas considerables con respecto a procedimientos de polimerización en suspensión a baja temperatura (50-90 °C) [Y.V. Kissin, D.L. Beach J. App. Polym. Sci. 28, 1171-1182 (1984)]: i) separación rápida del polímero del disolvente mediante evaporación del último cuando disminuye la presión; ii) posibilidad de producción de gránulos de polímero inmediatamente después de que se haya retirado el polímero fundido del reactor; iii) aprovechamiento del calor de
25 reacción para mantener la temperatura elevada en lugar de eliminarlo mediante enfriamiento; iv) posibilidad de hacer uso de reactores usados de manera convencional para procedimientos de polimerización de alta presión.

Se conoce además que los catalizadores adecuados para el funcionamiento en condiciones de baja temperatura proporcionan un rendimiento catalítico modesto a temperaturas elevadas, en términos tanto de una reducción de
30 rendimientos catalíticos como de pesos moleculares y por tanto no es posible hacer uso de los mismos solos en procedimientos de alta temperatura. Además, los tiempos de residencia en el reactor en estos procedimientos son muy cortos (del orden de varios minutos) y no pueden aumentarse debido a la corta vida del catalizador debido a procedimientos de desactivación muy rápidos en estas condiciones. Los catalizadores usados deben conseguir por tanto una actividad máxima de manera extremadamente rápida y los periodos de inducción no son tolerables.

Además, en procedimientos de polimerización a alta temperatura realizados en condiciones adiabáticas, una capacidad
35 de producción elevada significa alcanzar temperaturas de polimerización todavía más altas, como función de la cantidad de etileno convertido por unidad de tiempo. Tales limitaciones suponen el uso de sistemas catalíticos con estabilidad térmica extremadamente alta y una reducción de reacciones de transferencia de la cadena de polímero en crecimiento, de modo que puedan obtenerse los pesos moleculares que son de interés comercial a las temperaturas de polimerización más altas posibles y por consiguiente puedan maximizar la capacidad de producción por hora de la línea.
40 Se han realizado diversos intentos para superar algunos de estos inconvenientes, por ejemplo, para mejorar las propiedades de polímeros o copolímeros de olefina, usando lo que se conoce como catalizadores "bimetálicos" que se basan en mezclas de dos o más metales de transición. Por ejemplo, los documentos EP 177.189 y EP 146.507 describen tanto la preparación como el uso de catalizadores de tipo ZN basados en titanio y hafnio para obtener polietileno con una amplia distribución de peso molecular (bimodal). El procedimiento para preparar estos catalizadores
45 implica introducir titanio y hafnio en dos etapas separadas. La patente EP 523.785 revela que la presencia de grupos carboxilato unidos al magnesio y metales de transición hace posible obtener sólidos catalíticos que son una mejora con respecto a la técnica anterior tanto en términos de actividad en procedimientos para la (co)polimerización de etileno y otras α -olefinas realizados a baja presión y temperatura, a alta presión y temperatura y en solución, y en términos de la naturaleza de los polímeros resultantes. La patente EP 1.171.479 describe un catalizador bimetálico de tipo ZN
50 específico soportado en cloruro de magnesio que hace posible obtener polímeros y (co)polímeros de α -olefina de alto peso molecular en procedimientos de alta temperatura también.

Sin embargo, incluso para estos últimos catalizadores, a pesar de una mejora con respecto a la técnica anterior, es evidente un rápido deterioro del rendimiento catalítico en términos de producción y ciertas propiedades de los polímeros
55 resultantes, en particular pesos moleculares promedio, a temperaturas más altas ($T > 220$ °C) y durante tiempos de residencia más largos.

Se considera generalmente que la disminución del rendimiento se debe tanto a la degradación térmica, [J.P. Machon, R. Hermant, J.P. Houzeaux, J. Polym. Sci. 52, 107 (1975); J.A. Delgado Oyague, J.L. Hernandez-Vaquero Alvarez, *Plastics and Rubber Processing and Applications* 8, 3 (1987)], como a la desactivación de los sitios activos de superficie de Ti(III)

provocada por la fuerza alquilante excesiva de los trialkilaluminios a temperatura elevada [J.P. Machon, R. Hermant, J.P. Houzeaux, J. Polym. Sci. 52, 107 (1975)].

La influencia de los alquilaluminios sobre la reducción del titanio, sin embargo, se conoce bien [A. Schindler, Makromol. Chem. 118, 1 (1968); G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, Gazz. Chim. It. 87, 549, (1957); G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, Gazz. Chim. It. 87, 570, (1957)]. En particular, la alquilación simultánea de sitios de Ti(III) adyacentes parecería provocar una rápida reducción de Ti(III) en Ti(II) (D. F. Hoeg - en The Stereochemistry of Macromolecules"- vol. 1, p. 47 - Marcel Dekker Inc. New York 1967). Más recientemente, de acuerdo con la solicitud publicada WO2011/060958, la presente parte solicitante ha desarrollado catalizadores bimetalicos a base de carboxilato de titanio y de hafnio que son capaces también de un buen rendimiento en procedimientos en fase gaseosa y en procedimientos de alta presión y temperatura. Tales catalizadores, aunque son satisfactorios, tienen altos costes y requieren un procedimiento de preparación particularmente minucioso que además genere grandes cantidades de cloroaluminatos de sodio como productos secundarios.

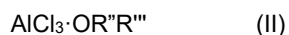
Se han realizado también diversos intentos en el pasado de usar catalizadores de tipo ZN bimetalicos basados en una combinación de titanio con zirconio. Tales catalizadores tienen buena eficacia y costes más bajos que aquellos que contienen hafnio, pero generalmente no dan como resultado polietilenos con pesos moleculares suficientemente altos y propiedades mecánicas adecuadas para usos industriales normales.

Con el objetivo de superar los inconvenientes citados anteriormente y mejorar además los procedimientos de producción de poliolefina y la calidad de los productos resultantes, la presente parte solicitante ha encontrado ahora que, por medio de catalizadores bimetalicos que contienen hafnio y/o zirconio obtenidos con un procedimiento específico con dos etapas de precipitación, es posible obtener rendimiento catalítico apreciablemente mejor que en la técnica anterior en términos de productividad y estabilidad con el tiempo en procedimientos de polimerización a alta temperatura, tanto en solución como a alta presión, y en particular ha resultado posible realizar tales procedimientos con excelentes resultados por medio de catalizadores a base de una combinación de titanio y zirconio. Por consiguiente, la presente invención proporciona en primer lugar un procedimiento para la preparación de un catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas, que comprende titanio, magnesio, aluminio, cloro y, opcionalmente, al menos un metal M seleccionado de hafnio y zirconio, que comprende las siguientes etapas en sucesión:

(i) preparar una primera mezcla mediante calentamiento en un medio líquido de hidrocarburo hasta una temperatura desde 40 hasta 200 °C, preferentemente desde 60 hasta 130 °C, durante al menos un minuto, preferentemente durante un tiempo entre 0,5 y 20 horas, de al menos un cloruro de magnesio, al menos un compuesto de titanio, al menos un ácido carboxílico R-COOH, en el que R es un grupo orgánico que tiene desde 2 hasta 30 átomos de carbono, preferentemente desde 5 hasta 15 átomos de carbono, y, opcionalmente, al menos un compuesto de dicho metal M, en una cantidad tal que se ajuste con los siguientes intervalos de relaciones atómicas o molares:

$M/Ti = 0,0-5,0$; $Mg/Ti = 3,0-15,0$; $R-COOH/(Mg + M) = 1,5-8$

(ii) añadir a la primera mezcla obtenida en la etapa (i), preferentemente a una temperatura entre 10 y 70 °C, un agente de cloración seleccionado de un cloruro de silicio y un cloruro de aluminio que son solubles en dicho medio líquido de hidrocarburo, preferentemente seleccionado de complejos solubles de tricloruro de aluminio que tienen una de las siguientes fórmulas generales (II) o (III):



en las que:

R'' y R''' independientemente entre sí representan un grupo orgánico, preferentemente hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, que tiene desde 1 hasta 30, preferentemente desde 2 hasta 15, átomos de carbono, Ar representa un hidrocarburo aromático opcionalmente sustituido que tiene desde 6 hasta 20, preferentemente desde 6 hasta 10 átomos de carbono, y X representa un átomo de halógeno, preferentemente Cl, en una cantidad suficiente para hacer que al menos el 70 %, preferentemente al menos el 80 %, del magnesio y cualquier metal M presente en la solución precipiten en la forma de cloruros sólidos, de modo que se obtenga una segunda mezcla que comprende una fase líquida y una fase sólida;

(iii) añadir a la segunda mezcla obtenida en la etapa previa (ii) un compuesto organometálico de un metal M' que tiene la siguiente fórmula (IV):



en la que:

M' es un metal seleccionado de aluminio trivalente, galio trivalente, estaño tetravalente o cinc divalente, R'''' es un radical alquilo lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, "n" es un número decimal que tiene un valor entre 0,5 y p, preferentemente entre 1 y p, en el que p es la valencia de M';
y hacer reaccionar hasta que al menos el 70 %, preferentemente al menos el 80%, del titanio presente haya

precipitado en la forma de un compuesto sólido para obtener dicho catalizador sólido.

La presente invención en segundo lugar proporciona un catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas que comprende titanio, magnesio, aluminio, cloro y zirconio, que puede obtenerse por medio del procedimiento mencionado anteriormente.

- 5 La presente invención proporciona además un procedimiento para la (co)polimerización de α -olefinas realizado en presencia de dicho catalizador sólido y un cocatalizador adecuado.

Otro objetivo proporcionado por la presente invención resultará evidente a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones.

- 10 El término "(co)polimerización", tal como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones con referencia a α -olefinas, se entiende tanto homopolimerización de una α -olefina, por ejemplo, de etileno para formar polietileno cristalino de alta densidad o de propileno para formar polipropileno, como la copolimerización de una α -olefina con al menos otro compuesto insaturado que puede copolimerizarse con la misma en presencia de un catalizador de tipo Ziegler-Natta, tal como otra α -olefina o un compuesto aromático de vinilo, por ejemplo, la copolimerización de etileno con etilidennorborneno para formar un polietileno que puede reticularse, o la copolimerización de etileno con 1-buteno para formar polietileno lineal de baja densidad. A menos que se especifique lo contrario, el término "mezcla", tal como se usa en el presente documento en la descripción y las reivindicaciones, se entiende tanto mezclas homogéneas, por ejemplo, soluciones líquidas o sólidas, como mezclas heterogéneas tales como suspensiones de un sólido particulado en un líquido o mezclas de sólido-líquido en las que el sólido se ha asentado por completo o en parte.

- 20 El término "catalizadores bimetálicos", tal como se usa en el presente documento en la descripción y las reivindicaciones, se refiere a la presencia del catalizador de Ti y al menos un segundo metal seleccionado de Hf y Zr, o una mezcla de los mismos.

Para mayor simplicidad, la presente descripción y las reivindicaciones usan el término "mol" y "relación molar" tanto con referencia a compuestos constituidos por moléculas, como con referencia a átomos e iones, no usando así los términos gramo-átomo o relación atómica para el último, a pesar de que estos términos sean científicamente más correctos.

- 25 De acuerdo con la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la presente invención, el medio líquido de hidrocarburo usado para preparar dicha primera mezcla puede ser cualquier hidrocarburo alifático o aromático en el estado líquido a las temperaturas a la que dicha etapa (i) se realiza. Se prefieren para este fin hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, ciclohexano, decalina o mezclas de naftenos con un punto de ebullición normal de entre 90 y 150 °C, o mezclas de los mismos. Dependiendo de la temperatura máxima a la que se realiza el procedimiento, un experto en la técnica podrá seleccionar un líquido de hidrocarburo de punto de ebullición superior o inferior. Pueden estar presentes cantidades limitadas de líquidos orgánicos polares tales como alcoholes, éteres o cetonas, en la primera mezcla de la etapa (i), opcionalmente derivados de dichos compuestos metálicos añadidos a la mezcla, por ejemplo, alcoholes o éteres presentes en el cloruro de magnesio obtenido de acuerdo con los procedimientos de secado por pulverización conocidos.

- 35 La etapa (i) implica la preparación de una mezcla en un líquido de hidrocarburo, que comprende un ácido carboxílico y los compuestos de los metales titanio, magnesio, y opcionalmente hafnio y/o zirconio, presentes en el catalizador obtenido al final del procedimiento. Tales compuestos pueden seleccionarse de un amplio intervalo de compuestos inorgánicos u organometálicos conocidos de dichos metales, tanto solubles como insolubles en el líquido de hidrocarburo preseleccionado. De acuerdo con un aspecto preferente de la invención, al menos uno de dichos compuestos, más preferentemente cloruro de magnesio, es insoluble en dicho líquido de hidrocarburo. Todos los compuestos precursores de los metales que forman la mezcla pueden ser también insolubles en el líquido de hidrocarburo seleccionado para la etapa (i) del presente procedimiento. Tales compuestos se mezclan de manera conveniente con el líquido de hidrocarburo con una concentración global de los metales (tanto solubles como insolubles) de entre 0,05 y 3,0, más preferentemente de entre 0,1 y 1,0 mol/l. El orden en el que tales compuestos se introducen en la mezcla uno con el otro y con el líquido de hidrocarburo no es particularmente crítico para los fines de la presente invención, pero el ácido carboxílico se añade preferentemente el último.

- 50 Los compuestos de titanio, magnesio, hafnio o zirconio se seleccionan de manera conveniente por un experto en la técnica de aquellos que pueden disolverse de manera parcial o completa en el curso de la etapa (i). Los compuestos más adecuados para el fin pueden seleccionarse basándose en los parámetros de solubilidad para cada compuesto, si se conocen, o mediante ensayo de solubilidad preliminar simple en presencia del ácido carboxílico seleccionado. En una realización particularmente preferente, el cloruro de magnesio, el compuesto de titanio y los compuestos de zirconio y hafnio opcionales se seleccionan de entre aquellos que son solubles en presencia del ácido carboxílico usado en la preparación de la mezcla de la etapa (i). Ejemplos no limitativos de compuestos de titanio, hafnio y zirconio adecuados, tanto solubles como insolubles, son cloruros, bromuros, alcoholatos, hidruros, β -dicetonatos, ésteres β -acilicos, amidas, carbonatos, carboxilatos, fosfatos, compuestos mixtos con dichos contraiones y mezclas de dichas clases de compuestos. Los compuestos de titanio preferentes son cloruros, en particular $TiCl_4$, y alcoholatos, en particular tetraetilato y tetrabutolato de titanio, todos los cuales están disponibles comercialmente. Los compuestos de zirconio y hafnio preferentes, cuanto están presentes en el catalizador, son haluros, específicamente tetracloruros, y haluros en

combinación con alcoholatos. El titanio se introduce preferentemente en la mezcla como un ion tetravalente, es decir, como un compuesto de Ti(IV).

Los cloruros de magnesio que son adecuados para la presente invención pueden ser las diversas formas cristalinas o amorfas de $MgCl_2$, preferentemente en forma de polvo o forma granular fina (tamaño promedio $<500 \mu m$), incluyendo cloruros de magnesio obtenidos mediante evaporación rápida de acuerdo con los procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante secado por pulverización, de soluciones etanólicas concentradas. Otros cloruros incluidos dentro del alcance de la presente invención son cloruros de magnesio mixtos, en los que al menos un átomo de cloro está presente por cada átomo de Mg, y los contraiones restantes pueden ser otros halógenos, por ejemplo, Br o F, o un grupo alcoholato, por ejemplo, etilato, u otro anión orgánico o inorgánico.

De acuerdo con un procedimiento para llevar a cabo la etapa (i) de la presente invención, los compuestos metálicos y el ácido carboxílico se introducen inicialmente, en las cantidades deseadas, en el líquido de hidrocarburo que está agitándose. El ácido carboxílico preferentemente se introduce posteriormente con respecto a los compuestos metálicos para facilitar el control de cualquier reacción parcial que se produce ya durante el mezclado. La temperatura durante esta primera fase de mezclado se mantiene preferentemente a menos de o igual a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Las condiciones de temperatura y presión estándares se prefieren obviamente para garantizar una mayor simplicidad funcional del procedimiento. Sin embargo, la introducción de compuestos metálicos y el ácido carboxílico en el líquido de hidrocarburo que ya se ha ajustado a la temperatura deseada de entre 40 y $200 \text{ }^\circ\text{C}$, o una temperatura intermedia, no se excluye del alcance de la presente invención. En una realización posible, específicamente a escala industrial, la etapa (i) puede llevarse a cabo de manera continua mediante alimentación de los compuestos metálicos y el ácido carboxílico en un aparato presurizado y en condiciones de temperatura que son aquellas que inician la reacción. En una realización particular de la presente invención, una o más porciones adicionales de ácido carboxílico pueden introducirse en la mezcla de reacción en momentos posteriores en el curso de la etapa (i).

Cualquier otro procedimiento para mezclar dichos compuestos está, sin embargo, incluido dentro del alcance de la presente invención.

Las relaciones molares entre los diversos compuestos metálicos de la etapa (i), incluidos dentro de los intervalos citados anteriormente, se seleccionan como función de las relaciones atómicas deseadas entre los correspondientes elementos en el catalizador sólido obtenido al final del procedimiento. Tales relaciones atómicas no son necesariamente idénticas a aquellas de los metales en los correspondientes compuestos en la etapa (i), que es posible, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, para que hayan desviaciones como función de las condiciones específicas adoptadas, específicamente debido a pequeñas cantidades de compuestos que han permanecido sin disolver al final de la etapa (i) o sin precipitar en la etapa (ii) o (iii), relaciones que pueden constituir normalmente el 30 % más o menos sin que esto afecte de manera significativa en las propiedades esperadas del catalizador sólido obtenido al final del procedimiento de preparación. Un experto en la técnica puede comprobar, durante las operaciones de desarrollo del procedimiento preliminares convencionales, la extensión de tales desviaciones y puede optimizar de manera apropiada las relaciones de los reactivos como función de las relaciones atómicas deseadas entre los elementos en el producto acabado. Las relaciones atómicas preferentes entre los elementos en la etapa (i) del procedimiento de la presente invención son tal como sigue:

$M/Ti = 0,0-5,0$; $Mg/Ti = 3,0-16,0$; $R-COOH/(Mg + M) = 2,0-5,0$

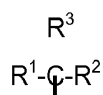
De acuerdo con una realización particular de la presente invención, no está presente ningún metal M en la mezcla de la etapa (i) (relación molar $M/Ti = 0$). En dicho caso, de acuerdo con la definición convencional en el campo de los catalizadores del tipo Ziegler-Natta, se obtendrá un catalizador únicamente basado en titanio soportado como metal activo.

De acuerdo con otra realización específica de la presente invención, un compuesto adecuado de un metal M seleccionado de hafnio y zirconio, preferentemente zirconio, se introduce en la etapa (i). En el caso de que el metal M esté presente, la relación molar M/Ti está preferentemente entre $0,2$ y $5,0$, más preferentemente entre $0,5$ y $4,0$. En dicho caso, se obtendrá un catalizador "bimetálico".

El ácido carboxílico de la fórmula $RCOOH$ usado en la etapa (i) para disolver parcial o completamente los sólidos presentes en esto preferentemente tiene un número de átomos de carbono relativamente grande en la cadena, entre 5 y 15 , para promover la disolución en un medio líquido de tipo hidrocarburo. Los ácidos carboxílicos con más de 31 átomos de carbono son difíciles de obtener comercialmente y no proporcionan ninguna ventaja particular con respecto a aquellos que tienen hasta 31 átomos de C en la cadena. El grupo R en la fórmula del ácido carboxílico puede ser cualquier radical de hidrocarburo que tiene hasta 30 átomos de carbono, incluyendo radicales de hidrocarburo sustituidos con grupos inertes, específicamente halógenos tales como flúor y cloro. Más preferentemente, R es un radical alifático o cicloalifático que tiene desde 6 hasta 12 átomos de carbono.

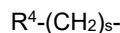
Ejemplos no limitativos de dicho grupo R de acuerdo con la presente invención son:

- un alquilo lineal que contiene al menos 5 átomos de carbono; por ejemplo, los grupos n-hexilo, n-octilo, n-decilo o n-undecilo;
- un alquilo ramificado que puede representarse mediante la siguiente fórmula general:



en el que R¹ es hidrógeno o alquilo y R² y R³ son alquilo, en el que la suma de átomos de carbono es igual a al menos 4 y hasta 12; por ejemplo, los grupos isoamilo, 1-etilhexilo o radicales alifáticos ramificados de ácidos versáticos;

- 5 - un alquilo que lleva una ramificación en el átomo de carbono secundario en posición β con respecto al átomo de carbono de carboxi y que tiene desde 4 hasta 12 átomos de carbono; por ejemplo, ácido 3-etilpentanoico y citronélico;
- un cicloalquilo, arilo, alquilocicloalquilo o alquilarilo que tiene la fórmula general:



- 10 en la que R⁴ representa el resto cicloalquilo o arilo que tiene desde 5 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo, el grupo ciclohexilo, bencilo, fenilo, p-etilfenilo y "s" es un número entero que oscila entre 0 y 10.

Las mezclas de ácidos que tienen grupos R diferentes que contienen desde 2 hasta 30 átomos de carbono, tal como se ha definido previamente, se incluyen también en la definición de ácido carboxílico R-COOH de acuerdo con la presente invención.

- 15 El ácido carboxílico puede añadirse en porciones o de manera continua a la mezcla heterogénea de la etapa (i), o puede añadirse de una vez en la cantidad predeterminada. La cantidad de ácido carboxílico depende, en cada caso, de la naturaleza y cantidad de los compuestos que son insolubles en el líquido de hidrocarburo no diluido y se usan opcionalmente para formar la mezcla de la etapa (i), como también depende de la cantidad de residuo insoluble que un experto en la técnica considera tolerable al final de la etapa (i). Dicha última cantidad es de manera conveniente tan
- 20 pequeña como sea posible, normalmente inferior al 30 %, y preferentemente entre el 0 y el 10 %, en peso con respecto al peso insoluble total inicial. La relación molar RCOOH/(Mg + M) está preferentemente entre 2,0 y 5,0, más preferentemente entre 2,5 y 4,0.

- En general, la cantidad de ácido carboxílico se selecciona de manera que se obtenga la mayor disolución posible de los compuestos metálicos en la etapa (i), pero también que se requiera el uso en las etapas posteriores de cantidades
- 25 razonables de compuestos de precipitación y reducción, en particular de compuestos de fórmula (III) en la etapa (iii). En el curso de la etapa (i), se introduce ácido carboxílico preferentemente en una cantidad molar global de entre 1 y 3 veces, más preferentemente entre 1,5 y 2 veces, los equivalentes de los compuestos insolubles. Por tanto, por ejemplo, si la mezcla de etapa (i) contiene en decano 20 mol de MgCl₂ y 3 mol de HfCl₄, ambos de los cuales son insolubles, y 2 mol de tetrabutilato de titanio, que es soluble, la cantidad de ácido carboxílico (por ejemplo, ácido versático) se
- 30 seleccionará preferentemente de 52 y 156 mol, más preferentemente entre 78 y 104 mol. En el caso en el que los compuestos metálicos en la etapa (i) sean todos solubles en el líquido de hidrocarburo en las cantidades preseleccionadas, el ácido carboxílico se introduce de manera conveniente con una relación de RCOOH/(Mg + M) de entre 1,5 y 2,0.

- El ácido carboxílico citado anteriormente puede añadirse a la mezcla en forma pura, o diluido con un disolvente inerte, preferentemente el mismo líquido de hidrocarburo que la mezcla de etapa (i), por ejemplo, para promover el mezclado si el ácido es sólido, o para garantizar una medición más precisa si se usan cantidades pequeñas.

- La etapa (i) del procedimiento de la presente invención se realiza a temperaturas superiores a 40 °C para promover la disolución rápida de los sólidos opcionalmente presentes en la mezcla. La temperatura de disolución máxima está preferentemente entre 60 y 130 °C, más preferentemente entre 70 y 110 °C. El enfriamiento opcional de la mezcla
- 40 después de la disolución parcial o total de los compuestos insolubles se encuentra entre las operaciones del procedimiento dentro del alcance de la etapa (i).

- En el curso de la etapa (i), se forma una mezcla en la que el ácido carboxílico reacciona al menos en parte con los compuestos metálicos presentes para formar carboxilatos mixtos en solución. El sólido residual que puede permanecer
- 45 opcionalmente sin disolver al final contiene uno o más de los metales introducidos inicialmente en la mezcla. Cuando el compuesto de magnesio en la etapa (i) es MgCl₂ anhidro, se ha encontrado que dicho residuo, si está presente, está constituido sustancialmente de cloruro de magnesio.

- La etapa (i) se realiza preferentemente de manera que no existan pérdidas externas significativas de material, por ejemplo, en un recipiente cerrado, bajo presión, o en condiciones de reflujo de disolvente. Si se desarrolla ácido
- 50 clorhídrico durante la reacción debido a la presencia de cloruros de los metales citados anteriormente, se mantiene por tanto en solución en la mezcla de reacción.

- Al final de la etapa (i), el sólido residual opcionalmente presente puede separarse de manera apropiada del líquido antes de que el último se trate con un complejo soluble de cloruro de aluminio de acuerdo con la posterior etapa (ii), de manera que no obstante se obtenga una primera mezcla constituida por una solución. La separación puede llevarse a
- 55 cabo, preferentemente una vez que la mezcla se haya enfriado hasta una temperatura de entre 20 y 40 °C, por medio de uno cualquiera de los procedimientos conocidos adecuados para este fin, tal como, por ejemplo, filtración,

decantación o centrifugación. En una realización preferente, la separación opcional del residuo insoluble se realiza en recipientes cerrados adecuados mientras se mantiene la presión y temperatura a valores tales que limiten la liberación de vapor hasta el mayor grado posible. La obtención de una solución como la primera mezcla en la etapa (i) es un aspecto preferente de la presente invención.

5 En la etapa (ii) del procedimiento para preparar el catalizador de acuerdo con la presente invención, un cloruro de Al o un cloruro de Si que son solubles en el líquido de hidrocarburo se hace reaccionar con la primera mezcla obtenida de acuerdo con la etapa (i) citada anteriormente, con el fin de formar una segunda mezcla de naturaleza heterogénea que comprende una fase líquida y una fase sólida, preferentemente un precipitado granular. En la experiencia de la presente parte solicitante, un sólido suspendido constituido predominantemente por cloruros de Mg y por el metal M
10 opcionalmente presente se forma en el curso de la etapa (ii), mientras que el titanio precipita sustancialmente en el curso de la etapa (iii) posterior, predominantemente en la forma de $TiCl_3$. De esta manera, se obtiene un catalizador que tiene alta actividad y un tamaño de grano óptimo, además de mostrar estabilidad mejorada durante el procedimiento de polimerización por un amplio intervalo de temperatura.

15 Los cloruros de Si solubles son adecuados; para la etapa (ii) del presente procedimiento, cloruros de silicio y clorosilanos que tienen la siguiente fórmula (I):



en la que

v es un número entero entre 1 y 4, preferentemente entre 1 y 2,

m y r son dos números enteros tales que la suma $m + r$ esté entre 0 y $2v$ y son preferentemente ambos 0;

20 R' representa un grupo orgánico, preferentemente hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, que tiene desde 1 hasta 30, preferentemente desde 2 hasta 15, átomos de carbono.

25 Los cloruros de silicio preferentes son $SiCl_4$ y $SiCl_3CH_3$, ambos de los cuales son productos comerciales. Los cloruros de aluminio solubles que tienen las fórmulas (II) y (III) citadas anteriormente de acuerdo con la presente invención son clases conocidas de compuestos y pueden obtenerse fácilmente incluso industrialmente usando procedimientos bien conocidos.

30 Los complejos solubles de cloruros de aluminio de fórmula (II) pueden prepararse fácilmente, por ejemplo, mediante reacción directa de $AlCl_3$ con un éter alifático en solución de un hidrocarburo adecuado, preferentemente el mismo que se usa en el procedimiento de la presente invención. Los compuestos preferentes de la fórmula (II) son aquellos en los que R' y R'' son idénticos uno a otro y son grupos de hidrocarburo alifático que tienen desde 4 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo, n-hexilo o n-octilo.

Los complejos solubles de cloruros de aluminio de fórmula (III) pueden obtenerse fácilmente por medio de procedimientos conocidos, por ejemplo, las síntesis descritas en la solicitud de patente publicada EP 412597 y en las siguientes publicaciones:

- 35 - H.C. Brown, H.W. Pearsall, J. Am. Chem. Soc. (1952) 74, 191;
- G. Gozzelino, A. Priola, M. Sangermano, Ind. Eng. Chem. Res. (2003) 42, 5437-5439.

40 De acuerdo con lo anterior, los complejos de fórmula (III) se preparan mediante reacción, en un disolvente de líquido de hidrocarburo alifático o aromático, de $AlCl_3$ sólido con un ácido hidrácido, por ejemplo, HCl o HBr, en presencia de un exceso de un hidrocarburo aromático, por ejemplo, tolueno, xileno, mesitileno o tetralina, que puede ser también el mismo disolvente de reacción. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente mediante adición del ácido, por ejemplo, mediante burbujeo de HCl, a la suspensión de $AlCl_3$ en el líquido de hidrocarburo que comprende el compuesto aromático.

45 Dicha etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo a temperaturas entre 10 y 70 °C, preferentemente entre 20 y 60 °C, todavía más preferentemente entre 30 y 60 °C. De acuerdo con una manera particular de llevar a cabo la etapa (ii) del procedimiento, puede mantenerse una baja temperatura, por ejemplo, de entre 30 y 50 °C, durante la adición de los reactivos y puede calentarse entonces la suspensión hasta 50-70 °C, preferentemente 55-65 °C, para facilitar la formación de un precipitado granular con una estrecha distribución del tamaño de partícula.

50 El cloruro de Si o complejo de $AlCl_3$ soluble, en la forma de una solución en hidrocarburo líquido, se añaden preferentemente de manera lenta a la primera mezcla líquida que está agitándose, de manera que se permita el control directo de la temperatura dentro de los límites deseados. En una realización preferente, el cloruro de silicio soluble o complejo de $AlCl_3$ se añade a la primera mezcla que se origina de la etapa (i) de tal manera que la diferencia entre la temperatura mínima y la temperatura máxima en la etapa de adición no exceda de 20 °C, preferentemente de 10 °C. Esto puede lograrse mediante el control de la velocidad de flujo a la que el complejo de $AlCl_3$ soluble o cloruro de silicio (o de una solución del mismo en un disolvente de hidrocarburo) se añade a la primera mezcla de etapa (i).

55 El tiempo de adición para dichos reactivos de cloración depende de las condiciones del sistema y del control de la temperatura deseada, y está convenientemente entre 10 minutos y 4 horas, preferentemente entre 0,5 y 2 horas, sin

que esto limite, sin embargo, de ningún modo el alcance de la presente invención.

5 El cloruro de Si o complejo de AlCl_3 soluble (o una mezcla de dichos compuestos) se añade preferentemente en una cantidad tal que se logre la precipitación virtualmente completa de Mg y el Zr o Hf opcionalmente presente (preferentemente 100 % de Mg y M precipitado). Usando el ensayo de rutina convencional, un experto en la técnica puede predeterminar para cada composición específica de la primera mezcla obtenida en la etapa (i), la cantidad de cloruro de silicio o de aluminio soluble que es suficiente para provocar la precipitación cuantitativa de los metales Mg y M. Basándose en tener que realizar una prueba experimental extensiva, la presente parte solicitante ha encontrado que la cantidad de cloruro de Si o Al soluble que va a reaccionar en la etapa (ii) es preferentemente de manera que se introduzca una cantidad de moles de Cl en la mezcla de reacción que es al menos igual a la suma de moles de ácido carboxílico y moles de residuos orgánicos unidos a los metales presentes en la etapa (i) anterior. Más preferentemente, dicha cantidad de Cl es al menos 1,30 veces dicha suma de moles de ácido carboxílico y moles de residuos orgánicos unidos a los metales. Todavía más preferentemente, dicha cantidad de Cl está entre 1,5 y 3,0 veces dicha suma. Cantidades de Cl mayores de 3 veces dicha suma no mejoran las características del catalizador deseado e implican un gasto inútil de reactivos. Cantidades molares de Cl de entre 0,5 y 1 veces dicha suma pueden ser suficientes para la precipitación completa de los cloruros de Mg y el metal M opcional disueltos en la etapa (i), aunque esto no es perjudicial para obtener un catalizador que no obstante sea activo en la (co)polimerización de α -olefinas ya que la precipitación de cualquier cantidad residual de dichos metales (inferior al 25 % del total) puede completarse en la siguiente etapa (iii).

20 Al final de la reacción de acuerdo con dicha etapa (ii), un experto en la técnica puede comprobar el contenido de iones de Mg y M opcional en el líquido que queda después de la precipitación para formar dicha segunda mezcla y, si dicho contenido no es legible, decidir añadir una cantidad apropiada adicional de cloruro de Si soluble o complejo de Al soluble para completar la precipitación deseada.

25 De acuerdo con la etapa (iii) del procedimiento de acuerdo con la presente invención, un compuesto organometálico reductor y opcionalmente de cloración que tiene la fórmula (IV), preferentemente un cloruro de alquilaluminio o un trialquilaluminio, se hace reaccionar con dicha segunda mezcla para reducir y precipitar el titanio, de tal manera que el último esté presente en el catalizador sólido obtenido al final del procedimiento predominantemente en estado de oxidación +3, es decir, en la forma de tricloruro de titanio. Tal como se sabe, alquilos y haluros de alquilo de Al, Ga, Sn y Zn, en particular de Al, tienen todas las propiedades de agente reductor. Un experto en la técnica puede elegir, por tanto, de un amplio intervalo de compuestos que caen dentro de la fórmula (IV) citada previamente, tal como, por ejemplo, cloruro de etilcinc, dibutilcinc, dicloruro de dibutilestano, y en particular compuestos de aluminio.

30 Los cloruros de alquilaluminio incluidos en la fórmula (IV) con M' igual a Al se conocen y se usan ampliamente en el campo de preparación de catalizadores para la polimerización de α -olefinas. Los cloruros de alquilaluminio preferentes son los compuestos de fórmula (IV) en la que M' es Al y R' es un radical alifático lineal o ramificado que tiene desde 2 hasta 8 átomos de carbono. En este caso, el subíndice "n" en la fórmula (IV) es preferentemente entre 0,9 y 2,1, más preferentemente entre 1 y 2, incluyendo los extremos. Ejemplos típicos de tales compuestos son dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio o cloruro de dioctilaluminio. Pueden obtenerse cloruros de alquilaluminio con valores decimales, no enteros de "n", de acuerdo con la técnica anterior, mezclando proporciones apropiadas de cloruros de aluminio y trialquilaluminio y/o los respectivos cloruros de alquilo mixtos que tienen "n" igual a 1 y 2.

40 Los trialquilaluminios adecuados incluidos en la fórmula (IV) citada previamente son, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-butilaluminio.

45 El compuesto reductor o de reducción/cloración de fórmula (IV), en particular un cloruro de alquilaluminio o un trialquilaluminio, puede añadirse no diluido, o, preferentemente, en la forma de una solución en un disolvente orgánico inerte seleccionado de aquellos usados para preparar la primera mezcla en la etapa (i). El compuesto de fórmula (IV) puede añadirse mediante agitación de la mezcla de reacción mientras se mantienen condiciones de temperatura adecuadas mediante control termostático. La cantidad de compuesto de fórmula (IV) que es suficiente para provocar precipitación cuantitativa del titanio en la etapa (iii) del procedimiento de la presente invención es preferentemente entre 1,5 y 20 veces, más preferentemente entre 2 y 15 veces, todavía más preferentemente entre 2 y 10 veces, o de hecho entre 3 y 6 veces los moles de titanio presentes en la fase líquida de la segunda mezcla obtenida al final de la etapa (ii).

50 Cantidades más grandes del compuesto de fórmula (IV), en particular cloruro de alquilaluminio o trialquilaluminio, no mejoran adicionalmente las características del catalizador, sino que implican un consumo excesivo de metal M' y posteriormente hacen necesario el lavado repetido del precipitado.

55 La etapa (iii), durante la adición del compuesto de fórmula (IV) a dicha segunda mezcla, se realiza a una temperatura de 20 a 60 °C, más preferentemente entre 30 y 45 °C, durante un tiempo que, dependiendo de la temperatura preseleccionada y el tipo de aparatos, puede variar desde 10 minutos hasta 4 horas, preferentemente desde 0,5 hasta 2 horas.

De acuerdo con la etapa (iii) del procedimiento de preparación, posteriormente a la adición del cloruro de alquilaluminio, la suspensión resultante se calienta preferentemente hasta y se mantiene a una temperatura de 50 a 130 °C, más

preferentemente de 60 a 100 °C, durante un tiempo de 5 a 180 minutos, preferentemente desde 40 hasta 150 minutos, para completar la reducción y la cloración del titanio y consolidar el sólido resultante. Preferentemente, la fase de calentamiento y mantenimiento de la temperatura de la etapa (iii) se lleva a cabo en un recipiente cerrado y agitado, a la presión de equilibrio alcanzada por el sistema, que es normalmente entre 100 y 500 kPa. Al usar las condiciones citadas anteriormente, el catalizador de acuerdo con la presente invención se obtiene en forma de un precipitado sólido granular o pulverulento. El sólido preferentemente adopta la forma de un producto particulado con partículas normalmente con una distribución gaussiana relativamente estrecha con un diámetro promedio de entre 2 y 15 μm , preferentemente entre 3 y 12 μm y una distribución de tamaño de partícula que tiene el 80 % de las partículas dentro de un intervalo desde 1 hasta 30 μm , preferentemente entre 2 y 20 μm . Esto es un aspecto ventajoso adicional del procedimiento para la preparación del catalizador de la presente invención ya que es posible por consiguiente obtener un catalizador al final de la etapa (iii) con un tamaño de gránulo promedio y distribución que son ideales para la separación óptima de los licores madre y posterior lavado, como también para llevar a cabo operaciones posteriores, transporte y almacenamiento de los sólidos resultantes.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, el catalizador sólido resultante se separa de manera convencional del líquido de reacción (que contiene residuos de alquilmetal, carboxilatos y otros subproductos) usando medios de separación líquido-sólido ordinarios distintos de la evaporación de disolvente. Se usan normalmente la decantación, filtración o centrifugación, o una combinación de tales procedimientos, con operaciones de lavado intermedias preferentemente que se llevan a cabo con un disolvente de hidrocarburo hasta que el líquido separado tenga un contenido de metal M', particularmente aluminio, inferior a 1,5 mM/l, más preferentemente 1 mM/l.

El catalizador obtenido al final de la etapa (iii) es un sólido granular que es activo en la (co)polimerización de α -olefinas en combinación con un cocatalizador normalmente compuesto de un trialkilaluminio, de acuerdo con la técnica anterior, y por tanto se proporciona también por la presente invención.

Dicho catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas comprende titanio, magnesio, opcionalmente un metal M seleccionado de hafnio y zirconio, preferentemente zirconio, cloro, y un metal M', preferentemente aluminio, en los siguientes intervalos de relación molar: M/Ti = 0,0-4,0; Mg/Ti = 3,0-15,0; M'/Ti = 0,1-3,0; Cl/Ti = 15,0-50,0; (RCOO-)/Ti = 0,05-2, en la que M, R y M' tienen los significados especificados anteriormente y RCOO- indica el carboxilato presente en el sólido.

En una realización particular, dicho catalizador es un catalizador bimetálico en el que la relación de M/Ti está entre 0,5 y 4,0.

En una realización preferente adicional de la presente invención, el catalizador sólido obtenido al final de dicho procedimiento tiene las siguientes relaciones de composición (atómica o molar): M/Ti = 0,5-4,0; Mg/Ti = 6,0-13,0; Al/Ti = 0,2-2,0; Cl/Ti = 18,0-40,0; (RCOO-)/Ti = 0,1-1,2

Dicho catalizador está caracterizado preferentemente porque al menos el 70 %, preferentemente al menos el 90 %, del titanio están en estado de oxidación +3 y tiene un tamaño de partícula con una distribución gaussiana estrecha que tiene un máximo entre 2 y 15 μm , preferentemente desde 3 hasta 12 μm y dimensiones de los gránulos de manera que el 80 % en peso de los mismos se encuentra en un intervalo desde 1 hasta 30 μm , preferentemente entre 2 y 20 μm . La densidad de dicho catalizador, medida usando un porosímetro de Pascal, es preferentemente mayor de 1,8 g/cm³, más preferentemente entre 2,0 y 3,0 g/cm³.

Normalmente, hasta el 15 %, preferentemente hasta el 10 %, más preferentemente desde el 1 hasta el 5 %, en peso del catalizador está compuesto de un residuo orgánico que contiene el ion carboxilato. Pueden estar presentes además impurezas, normalmente por debajo del 0,5 % en peso, derivadas de los contraiones de los compuestos usados como reactivos, por ejemplo, alcoholatos, grupos bromuro, fluoruro, fosfato, residuos de alquilo, sin que esto dé como resultado ninguna desventaja particular. No obstante se prefieren catalizadores que tienen la cantidad más pequeña posible de impurezas de otros metales, particularmente no superior al 0,1 % en peso.

La cantidad de titanio presente en el catalizador de la presente invención preferentemente no excede del 10 % en peso, más preferentemente está entre el 1 y el 5 % en peso. Los contenidos de titanio en exceso del 10 % en peso no ofrecen ventaja adicional en términos de actividad de catalizador, presumiblemente ya que el titanio adicional está presente en el sólido en una forma que es inactiva o no disponible para la interacción con la olefina que va a polimerizarse.

Dicho catalizador puede obtenerse, al final de la etapa (iii) citada anteriormente, en forma granular seca, y opcionalmente puede almacenarse en una atmósfera inerte para su uso posterior, o, preferentemente, se obtiene en forma de una suspensión concentrada (suspensión) en un disolvente de hidrocarburo, preferentemente el mismo disolvente que se usa en el lavado final, al final del procedimiento de separación por decantación, y se almacena en esta forma para su uso en el procedimiento de polimerización de α -olefinas. El catalizador de la presente invención, cuando está en forma de una "suspensión", convenientemente tiene concentraciones de entre 150 y 500 g/l, suspendido en hidrocarburos alifáticos que tienen un número de átomos de carbono de entre 6 y 14, preferentemente entre 8 y 12. La morfología mejorada y mayor densidad del precursor obtenido en las condiciones de temperatura controlada preferente de la etapa (iii) hacen posible preparar dichas suspensiones concentradas mediante decantación en tiempos de unas pocas horas.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el catalizador obtenido al final de etapa (iii) puede mantenerse también directamente en forma de una mezcla o suspensión en un líquido que comprende al menos algo, preferentemente hasta el 80 %, más preferentemente desde el 5 hasta el 40 %, del líquido de reacción, con una concentración preferentemente de entre 150 y 500 g/l, mediante separación del resto de dicho líquido de reacción de acuerdo con procedimientos conocidos, preferentemente mediante decantación, y puede usarse como tal en procedimientos de (co)polimerización de α -olefinas. Los catalizadores de la presente invención obtenidos en dicha forma son particularmente adecuados para la producción de polímeros de etileno de alto peso molecular mediante procedimientos de polimerización a alta temperatura. Todas las operaciones de procesamiento descritas anteriormente, en particular aquellas asociadas con las etapas (ii) y (iii), se llevan a cabo de manera conveniente bajo una atmósfera inerte, controlada, por ejemplo, de nitrógeno o argón, dada la reactividad de los reactivos usados, en particular los alquilaluminios, y del sólido catalítico con respecto al aire y humedad.

El catalizador obtenido al final del procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ponerse en contacto con un cocatalizador seleccionado de hidruros o compuestos organometálicos de metales de grupos 1, 2 o 13 de la tabla periódica, usando técnicas conocidas para preparar catalizadores de polimerización del tipo Ziegler-Natta, con el fin de obtener un sistema catalítico para la (co)polimerización de α -olefinas, y en particular etileno, que tenga alta actividad y selectividad, como también una vida de servicio extensa en procedimientos llevados a cabo a temperaturas elevadas.

La presente parte solicitante ha encontrado que estos nuevos catalizadores se caracterizan por una distribución de superficie diferente de los metales activos, tales como titanio y, si está presente, hafnio o zirconio, en comparación con catalizadores similares de la técnica anterior, y hacen posible lograr rendimientos mucho más altos justamente desde los primeros momentos de polimerización en procedimientos de (co)polimerización realizados a temperaturas entre 130 y 260 °C, aparte de proporcionar alta productividad gracias a su mayor resistencia (es decir, tiempos de desactivación más largos) en reacciones de polimerización a temperatura elevada.

Los cocatalizadores adecuados que pueden usarse en combinación con el catalizador de la presente invención en procedimientos de (co)polimerización de α -olefinas son aquellos descritos normalmente en la técnica y que se han mencionado previamente para la preparación de catalizadores de tipo Ziegler-Natta. Los cocatalizadores preferentes son trialquilaluminios y haluros de alquilaluminio (específicamente cloruros) que contienen desde 1 hasta 10, preferentemente desde 2 hasta 6, átomos de carbono en cada radical alquilo unido a Al. Entre estos, los que se prefieren particularmente son trialquilaluminios, tales como trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio y trihexilaluminio.

En los sistemas catalíticos de la presente invención, las relaciones atómicas entre aluminio (en el cocatalizador) y titanio (en el catalizador) están generalmente en el intervalo desde 3:1 hasta 500:1, preferentemente desde 10:1 hasta 200:1, más preferentemente desde 15:1 hasta 100:1 como función del tipo de cocatalizador y el procedimiento de polimerización particular seleccionado.

Dicho sistema catalítico de (co)polimerización se forma de acuerdo con los procedimientos conocidos, mediante contacto entre el catalizador sólido y el cocatalizador, por ejemplo, en un medio líquido adecuado, normalmente un hidrocarburo, que también puede estar compuesto de, o puede contener, una o más de las olefinas que van a polimerizarse. Dependiendo de las características del procedimiento de polimerización en el que se desea usar el catalizador obtenido de acuerdo con la presente invención, el sistema catalítico de catalizador/cocatalizador puede prepararse por separado y posteriormente introducirse en el reactor de polimerización, o puede prepararse *in situ* mediante alimentación de los componentes por separado en el reactor. La temperatura a la que dichos componentes se ponen en contacto para formar el sistema catalítico no es particularmente crítica y puede variar por un amplio intervalo, preferentemente en el intervalo desde 0 °C hasta la temperatura de servicio en el procedimiento de polimerización. El sistema catalítico se forma normalmente de manera prácticamente inmediata incluso a temperatura ambiente, aunque el contacto entre los componentes puede mantenerse en ciertos casos durante 10 segundos hasta 30 minutos, dependiendo de la temperatura, antes de que se inicie la polimerización.

Uno o más aditivos o componentes adicionales pueden añadirse opcionalmente al catalizador citado anteriormente de acuerdo con la presente invención mediante analogía con el conocimiento de la técnica anterior con el fin de obtener un sistema catalítico adecuado para cumplir requerimientos específicos, prácticos. Los sistemas catalíticos resultantes deben considerarse incluidos en el alcance de la presente invención. Los aditivos o componentes que pueden incluirse en la preparación y/o en la formulación del catalizador de la presente invención son líquidos inertes, tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, que sean adecuados para mantener el catalizador en suspensión, como también pequeñas cantidades de aditivos de coordinación débil (base de Lewis) seleccionados, por ejemplo, de olefinas que no pueden polimerizarse, éteres, aminas terciarias y alcoholes, otros agentes de halogenación tales como hidrocarburos halogenados, preferentemente clorados, y además cualquier otro componente opcional usado normalmente en la técnica anterior para preparar catalizadores convencionales para la (co)polimerización de etileno y otras α -olefinas.

El catalizador descrito anteriormente puede usarse ventajosamente en cualquier procedimiento de (co)polimerización de α -olefinas conocido, ya sea continuo o discontinuo, en una o más etapas, tales como, por ejemplo, procedimientos de baja presión (0,1-1,0 MPa), de presión media (1,0-10 MPa) o de alta presión (10-150 MPa), a temperaturas entre 20 y 300 °C, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte. Puede usarse hidrógeno de manera conveniente como

regulador del peso molecular.

5 Dichos procedimientos pueden realizarse en solución o suspensión en un diluyente líquido normalmente compuesto de hidrocarburos saturados alifáticos o cicloalifáticos que tienen desde 3 hasta 12, preferentemente desde 6 hasta 10, átomos de carbono, pero que pueden estar compuestos también de un monómero, tal como, por ejemplo, en el procedimiento conocido para la copolimerización de etileno y propileno en propileno líquido. La cantidad de catalizador introducido en la mezcla de polimerización se selecciona preferentemente de modo que la concentración de titanio esté entre 10^{-4} y 10^{-8} mol/litro.

Como alternativa, la polimerización puede llevarse a cabo en la fase gaseosa, por ejemplo, en un reactor de lecho fluidizado, normalmente a presiones de 0,5 a 5 MPa y temperaturas de 50 a 200 °C.

10 Las α -olefinas que pueden usarse en los procedimientos citados anteriormente son preferentemente aquellas α -olefinas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas que contienen desde 2 hasta 20, más preferentemente desde 2 hasta 8, átomos de carbono tales como etileno, propileno, 1-buteno, 4-metilpent-1-eno, 1-hexeno y 1-octeno, etilidennorborneno o estireno. Se prefiere particularmente etileno, con respecto a tanto procedimientos de homopolimerización como procedimientos de copolimerización en los que el etileno es, no obstante, el monómero predominante ya que constituye más del 50 % en peso del polímero resultante.

15 En particular, el catalizador de la presente invención puede usarse en la preparación de polímeros y copolímeros de etileno con una distribución del peso molecular que es sorprendentemente estrecha en comparación con la obtenida normalmente en procedimientos de polimerización con catalizadores bimetalicos. Dicho catalizador puede usarse con excelente resultados en la polimerización de etileno para dar polietileno lineal y en la copolimerización de etileno con propileno o α -olefinas superiores, preferentemente que tiene desde 4 hasta 10 átomos de carbono, para dar copolímeros que tienen diversas características como función de las condiciones de polimerización específicas y de la cantidad y estructura de la propia α -olefina. Por ejemplo, pueden obtenerse polietilenos lineales con una densidad de entre 0,880 y 0,950 y con un peso molecular promedio de entre 100.000 y 2.000.000. Las α -olefinas preferentemente usadas como comonómeros con etileno en la producción de polietileno lineal de baja densidad o de densidad media (conocido mediante las abreviaturas ULDPE, VLDPE y LLDPE dependiendo de la densidad) son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

20 El catalizador de la presente invención puede usarse por tanto de manera conveniente en procedimientos para la copolimerización de etileno y propileno para dar copolímeros elastoméricos saturados que pueden vulcanizarse con peróxido que son sumamente resistentes al envejecimiento y a la degradación, o en la terpolimerización de etileno, propileno y un dieno no conjugado que tiene desde 5 hasta 20 átomos de carbono, para obtener cauchos vulcanizables del tipo EPDM.

Ejemplos de dienos no conjugados normalmente usados para preparar estos copolímeros son 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno.

35 El catalizador sólido de la presente invención se usa de manera particularmente ventajosa en procedimientos de (co)polimerización de α -olefinas, y específicamente etileno, en solución a temperatura elevada. Dichos procedimientos se realizan normalmente a temperaturas de entre 130 y 300 °C, preferentemente entre 160 y 230 °C, y una presión entre 1 y 25 MPa, preferentemente entre 5 y 20 MPa, en presencia de un líquido inerte que puede mantener el polímero formado en solución a la temperatura de procedimiento. De esta manera, se obtienen una mezcla de reacción homogénea (con la excepción del catalizador) y un procedimiento fácilmente controlable, flexible que permite tiempos de residencia cortos y alta productividad. Los líquidos que se prefieren tanto por sus características de solvatación de poliolefina y por su toxicidad relativamente baja son hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que tienen desde 6 hasta 10 átomos de carbono, tales como heptano, decano, ciclohexano y decalina. El polímero se separa entonces mediante precipitación o mediante desvolatilización en disolvente. La información general sobre procedimientos conocidos de este tipo puede obtenerse haciendo referencia, entre las numerosas publicaciones que están disponibles, a "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2ª edición (1986), volumen 6, págs. 471-472, John Wiley & Sons Ed..

40 Puesto que las poliolefinas, en particular cuando son semicristalinas, son poco solubles en disolventes, el uso de temperaturas relativamente altas, preferentemente entre 150 y 250 °C, es crítico cuando se realizan tales procedimientos. Los procedimientos se realizan en reactores adiabáticos, o isotérmicos, dependiendo de la tecnología seleccionada. Se sabe, sin embargo, que en procedimientos de polimerización realizados a tales temperaturas altas el peso molecular promedio del polímero resultante disminuye significativamente hasta que se obtienen valores de índice de fluidez (MFI) que sean tan altos que sean inaceptables para procedimientos de procesamiento convencionales. Los catalizadores normalmente usados en procedimientos de solución se basan en vanadio. Sin embargo, estos catalizadores no pueden producir poliolefinas con pesos moleculares que sean satisfactorios para un amplio intervalo de aplicaciones, limitando de ese modo la aplicación generalizada del propio procedimiento, a pesar de las ventajas citadas anteriormente. Además, hay también alcance para mejoras adicionales en relación a la actividad de tales catalizadores. Además, catalizadores de tipo Ziegler-Natta conocidos a base de titanio, que se usan normalmente en procedimientos de suspensión, son también menos adecuados que los anteriores cuando se usan a temperatura elevada, dando lugar a polietilenos con pesos moleculares particularmente bajos que no son adecuados para muchas aplicaciones normales.

De manera inesperada, el catalizador de acuerdo con la presente invención hace posible obtener altos pesos moleculares promedio de polímeros y copolímeros etilénicos, incluso cuando se usan las temperaturas elevadas citadas anteriormente, obteniéndose valores MFI que son sustancialmente inferiores (en como mucho un orden de magnitud) en comparación con catalizadores convencionales usados con las mismas condiciones de procedimiento. A este respecto, se ha encontrado que los procedimientos de polimerización de etileno de alta productividad realizados con un catalizador de este tipo a temperaturas por encima de 180 °C han hecho posible obtener polímeros con un índice de fluidez (MFI a 2,16 kg) inferior a 0,5 dg/min.

Se ha encontrado además que el procedimiento de preparación proporcionado por la presente invención sorprendentemente hace posible obtener catalizadores bimetálicos a base de titanio y zirconio que son capaces de una mejor realización en procedimientos de (co)polimerización de etileno que los catalizadores bimetálicos de la técnica anterior, y a veces incluso mejor que los catalizadores de la presente invención a base de una combinación de titanio y hafnio. En particular, el uso de zirconio en asociación con el uso del complejo de $\text{AlCl}_3 \cdot \text{xileno} \cdot \text{HCl}$ en la preparación de sistemas catalíticos bimetálicos de titanio/zirconio, debe considerarse el sistema catalítico preferente para su uso en procedimientos adiabáticos a alta temperatura, ya que hace posible obtener valores de índice de fluidez inferiores (pesos moleculares más altos) a la temperatura de polimerización de aproximadamente 190 °C en condiciones adiabáticas. Por tanto está claro que el nuevo procedimiento de acuerdo con la presente invención hace posible obtener catalizadores, en particular aquellos que contienen zirconio, que no se han dado a conocer previamente en la técnica.

Además, se ha encontrado que es posible preparar los nuevos catalizadores usando cantidades apreciablemente más pequeñas de agentes de cloración y/o reducción en comparación con procedimientos conocidos hasta ahora, sin que exista ninguna necesidad de separar cantidades sustanciales de subproductos de cloración y/o reducción (lavado de catalizador) y, por consiguiente, implicando una gran reducción de la producción de lodos derivados de la posterior neutralización del exceso de metales alquilo o cloruros de alquilo, en particular cloruros de alquilaluminio.

Dada la mayor eficacia de cloración de los compuestos de cloración reivindicados, los catalizadores derivados producen homo y copolímeros de etileno, en procedimientos de polimerización a alta temperatura, que tienen pesos moleculares más altos (valores MFI inferiores) a idéntica temperatura de polimerización (≥ 220 °C), haciendo de ese modo posible aumentar el rendimiento por hora de polietileno, en un índice de fluidez que puede conseguirse de manera idéntica, en procedimientos adiabáticos.

Dicho mayor efecto de cloración además hace posible obtener sistemas catalíticos bimetálicos que contienen titanio y zirconio que pueden funcionar en las condiciones descritas con resultados similares o incluso mejores en comparación con sistemas de titanio/hafnio.

De hecho se conoce (véase "Oligomerization of olefins under the action of zirconium-containing catalysts" Below, G.P. Petroleum Chemistry, vol. 34, número 2, páginas 105-124, 1994) que los catalizadores a base de titanio y zirconio tienden a producir oligómeros o polímeros de bajo peso molecular en procedimientos de polimerización de etileno, al contrario de la situación conocida para hafnio.

En cambio, el procedimiento de acuerdo con la presente invención sorprendentemente hace posible obtener catalizadores bimetálicos que contienen exclusivamente titanio y zirconio tal como metales catalíticamente activos que solucionan el problema de producción de oligómeros de etileno indeseados.

Los numerosos aspectos de la presente invención se explican en más detalle en los siguientes ejemplos que se proporcionan meramente a modo de ilustración sin que esto pueda limitar o sin que esto se considere de ningún modo una limitación del alcance global de la presente invención.

EJEMPLOS

Reactivos y materiales

La siguiente lista muestra los reactivos y materiales usados en los ejemplos posteriores de la invención y cualquier pretratamiento opcional; se indican los fabricantes entre paréntesis.

- 45 - agua Milli-Q (Millipore): pureza con respecto a la norma ISO® 3696, tipo 1
- n-hexano (Carlo Erba, RPE): secado mediante destilación sobre NaH
- cloruro de dietilaluminio (DEAC) (Chemtura, puro): usado sin diluir
- trietilaluminio (TEA) (Akzo Nobel, puro): usado sin diluir
- triisobutilaluminio (TIBA) (Akzo Nobel, puro): usado sin diluir
- 50 - n-decano: puro, ≥ 95 %, (Synthesis-Parma), tratado en tamices moleculares 4 Å y 10 Å de Grace.
- 1-hexeno: 97 % (Aldrich) destilado sobre hidruro de calcio
- etileno: (Rivoira) calidad 3,5, pureza $\geq 99,95$ %
- cloruro de magnesio anhidro (Cezus-Areva): >99 %, calidad T.202, usado sin diluir
- tetra-n-butilato de titanio $[\text{Ti}(\text{Bu}^n\text{O})_4]$ (TNBT Tyzor): Dorf Ketal, pureza >98 %
- 55 - tetracloruro de hafnio (Cezus-Areva): >99 %, usado sin diluir
- tetracloruro de zirconio (Cezus-Areva): >99 %, usado sin diluir
- ácido 2-etilhexanoico (2-EHA): (Gamma Chimica) secado para el tratamiento con tamices moleculares 4 Å

- tricloruro de aluminio (99 % cristales anhidros, Fluka)
- ácido clorhídrico (99,9 % gaseoso, Rivoira)
- dioctil éter (Aldrich 99 %)
- tolueno, xileno, mesitileno (Aldrich) >99 % secado mediante paso por una batería de tamices moleculares 4 Å y 10 Å.

Análisis elemental

a) Determinación de Mg, Al, Hf, Zr y Ti.

La cantidad en peso de los metales Mg, Al, Hf, Zr y Ti en los precursores y catalizadores sólidos de la presente invención se determinó, trabajando en una caja seca bajo una corriente de nitrógeno, colocando una alícuota pesada con precisión de aprox. 30-50 mg de muestra en un crisol de platino de aprox. 30 ml junto con una mezcla de 1 ml de HF al 40 %, 0,25 ml de H₂SO₄ al 96 % y 1 ml de HNO₃ al 70 %. El crisol se calentó entonces en una placa, aumentando la temperatura hasta que aparecieron vapores de ácido sulfúrico blancos (aprox. 200 °C). La mezcla resultante se enfrió hasta temperatura ambiente, se añadió 1 ml de HNO₃ al 70 % y entonces se calentó otra vez hasta que aparecieron vapores. Una vez que la secuencia se ha repetido dos veces, se obtuvo una solución transparente, casi incolora. Se añadieron entonces 1 ml de HNO₃ y aprox. 15 ml de agua en frío y se elevó la temperatura hasta 80 °C durante aprox. 30 minutos. La muestra preparada a este respecto se diluyó con agua de pureza MilliQ hasta obtener un peso pesado de manera precisa de aprox. 50 g, con el fin de obtener una solución en la que se realizó una determinación analítica instrumental por medio de un espectrómetro Thermo Optek IRIS Advantage Duo ICP-OES (plasma con detección óptica) mediante comparación con soluciones de concentración conocida. Con este fin, se preparó una curva de calibración en el intervalo de 0-10 ppm para cada analito mediante medición de soluciones de contenido conocido obtenidas mediante dilución en peso de soluciones certificadas.

La solución de la muestra preparada tal como anteriormente se diluyó en peso otra vez de manera que se obtuvieran concentraciones próximas a las concentraciones de referencia antes de llevar a cabo la detección espectrofotométrica. Todas las muestras se prepararon por duplicado. Los resultados se consideraron aceptables si los resultados individuales de los ensayos duplicados diferían en no más del 2 % con respecto al valor medio de los mismos.

b) Determinación de cloro

Una cantidad de aprox. 30-50 mg de la muestra para análisis se transfirió y se pesó con precisión en un vaso de precipitados de vidrio de 100 ml que se había tarado, trabajando en una caja seca bajo una corriente de nitrógeno. Se añadieron 2 g de Na₂CO₃ y entonces, fuera de la caja seca, 50 ml de agua MilliQ. La mezcla se llevó a ebullición y se agitó con un agitador magnético durante aprox. 30 minutos. Después del enfriamiento, se añadió H₂SO₄ diluido 1/5 hasta que se obtuvo una reacción acídica y se realizó la titulación con AgNO₃ 0,1 N con un titulador potenciométrico.

c) Procedimiento para la determinación cuantitativa de carboxilato

La determinación cuantitativa del residuo de carboxilato orgánico (en ejemplos 2-etilhexanoato) presente en el catalizador se realizó mediante un procedimiento desarrollado por la presente parte solicitante y basado en mediciones de espectroscopía FTIR. Una cantidad pesada con precisión de aprox. 10 mg de catalizador sólido se trató durante 30 minutos a temperatura ambiente con aprox. 10 ml de HCl al 5 % en agua. La suspensión resultante se extrajo tres veces con un total de 20 ml de decano. La solución orgánica, ajustada hasta un volumen de 30 ml, se analizó mediante transmisión, restando las bandas asociadas con decano. La determinación por IR cuantitativa del carboxilato se llevó a cabo basándose en una curva de calibración obtenida con soluciones diluidas hasta una concentración conocida de ácido carboxílico mediante medición del área integrada de las bandas de carbonilo desde 1650 hasta 1775 cm⁻¹. La medición de la intensidad integrada global de las bandas, basándose en la curva de calibración, se usó para determinar las concentraciones molares del ácido carboxílico (ácido 2-etilhexanoico en los ejemplos) y, conociéndose los volúmenes, también las cantidades totales. Las fases líquidas (orgánica y acuosa) se analizaron mediante transmisión usando una cubeta estacionaria de un espesor igual a 0,0035 cm con ventanas de CaF₂, un material que es suficientemente inerte frente a la hidrólisis y/o ataque ácido mediante las soluciones en cuestión. Los espectros se adquirieron con espectrofotómetro Nicolet Nexus FTIR en el intervalo de 4000-1000 cm⁻¹ con 64 barridos y una resolución de 2 cm⁻¹. El espectro para decano puro se restó del espectro de la fase orgánica con el fin de revelar las bandas de 2-EHA más claramente.

El espectro de la correspondiente fase acuosa se registró en cada caso, comprobándose siempre la ausencia de 2-EHA. Además, con el fin de comprobar que no existe división del ácido 2-etilhexanoico entre las dos fases, se realizó también un ensayo en blanco mediante tratamiento de una solución con un contenido conocido de 2-EHA en n-decano con agua ácida y adquisición de los espectros de tanto la solución inicial como las dos fases finales (orgánica y acuosa). En confirmación de lo que se había supuesto, no se identificaron bandas atribuibles a especies orgánicas en el espectro de la fase acuosa y se recuperó el 2-EHA cuantitativamente en la fase orgánica.

Todas las operaciones asociadas con la preparación de las muestras para análisis se llevaron a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno, tomando aquellas precauciones que son necesarias para evitar o al menos minimizar los fenómenos de oxidación y/o hidrólisis.

El resultado de los análisis se menciona formalmente en los ejemplos como contenido en ácido carboxílico (es decir, 2-EHA), aunque puede considerarse que el ácido está unido predominante o completamente como carboxilato en el catalizador.

Análisis de tamaño de grano

- 5 La distribución y la media de los tamaños de partícula del sólido catalítico se determinó con un procedimiento óptico usando un instrumento de la serie 2600 MALVERN Particle Sizer con una lente de focalización de 63 mm y camino óptico de la célula de 2 mm.

Caracterización de polímeros y copolímeros

- 10 El contenido de unidades monoméricas derivadas de 1-hexeno en los copolímeros de etileno/1-hexeno se determinó en muestras en forma de película usando el espectrómetro Nicolet Nexus FTIR mencionado en un párrafo anterior mediante medición de la absorción de las bandas a 4390 y 4255 cm^{-1} y basándose en la curva de calibración obtenida con copolímeros de una composición conocida.

El índice de fluidez (MFI) de los polímeros se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1238E, con peso de 2,16 kg.

- 15 La densidad de los productos poliméricos resultantes se midió por medio de una columna de gradiente de acuerdo con el procedimiento ASTM D1505-68.

Ejemplo preparativo A: complejo de AlCl_3 ·diocil éter (1:1) en *n*-decano.

- 20 Se introdujeron 18,6 g de tricloruro de aluminio (139 mmol) y 48 ml de *n*-decano anhidro en un frasco de vidrio que se había sometido previamente a 3 ciclos de vacío/gas inerte. Una vez que se había enfriado la suspensión con un baño de agua y hielo, el dioctil éter anhidro (33,82 g, 139 mmol, 42 ml) se introdujo gota a gota con agitación. El tricloruro de aluminio pasó lentamente a la solución. Se dejó que la mezcla volviera hasta temperatura ambiente para obtener una solución de un color ligeramente amarillento.

Análisis elemental de la solución: Cl: 17,9 %; Al: 4,3 %.

[Al] = 1,54 mmol/ml

FT-IR (Nujol): 938 cm^{-1} ($\nu_{\text{Al-OR}}$).

- 25 Ejemplo preparativo B: complejo de AlCl_3 ·diocil éter (1:2) en *n*-decano.

- 30 Se introdujeron 20 g de tricloruro de aluminio (150 mmol) y 23 ml de *n*-decano anhidro en un frasco de vidrio que se había sometido previamente a 3 ciclos de vacío/gas inerte. Una vez que se había enfriado la suspensión con un baño de agua y hielo, el dioctil éter anhidro (72,7 g, 300 mmol, 91 ml) se introdujo gota a gota con agitación. El tricloruro de aluminio pasó lentamente a la solución. Se dejó que la mezcla volviera hasta temperatura ambiente para obtener una solución de un color ligeramente amarillento.

Análisis elemental de la solución: Cl: 15,9 %; Al: 3,7 %.

[Al] = 1,32 mmol/ml

- 35 El disolvente se retiró desde una alícuota de la solución mediante evaporación a vacío para obtener un aceite que se caracterizó mediante análisis elemental y espectroscopía FT-IR y RMN- ^1H , confirmando que se había obtenido el compuesto deseado.

Análisis elemental del complejo: (PM = 618,23) [encontrado (teórico)] Cl: 17,3 % (17,20);

Al: 4,26 % (4,36).

FT-IR (Nujol): 938 cm^{-1} ($\nu_{\text{Al-OR}}$).

Ejemplo preparativo C: complejo de AlCl_3 ·xileno·HCl

- 40 Siguiendo los procedimientos expuestos en el ejemplo 1 de la solicitud de patente citada EP 412597, el complejo de AlCl_3 con ácido clorhídrico y xileno se preparó haciendo burbujear ácido clorhídrico anhidro (gas) en una suspensión de AlCl_3 anhidro (51 g, 382 mmol) y xileno anhidro (42,6 g, 401 mmol, 50 ml) hasta que se había disuelto el tricloruro de aluminio en el xileno, y dejando que la mezcla reaccionara durante tres horas. Se obtuvo un aceite homogéneo de un color naranja parduzco, que se encontró que tenía la siguiente composición: AlCl_3 (51 % p/p), xileno (42,6 % p/p), HCl (6,4 % p/p), tal como se determina basándose en los procedimientos de análisis elemental citados anteriormente y teniendo en cuenta la proporción orgánica exclusivamente formada mediante xileno. La concentración de Al en la solución era igual a 6,75 mmol de AlCl_3 por ml.

Ejemplo preparativo 1: precursor de Mg/Ti monometálico

- 50 Se introdujeron 280 ml de *n*-decano y 17,57 g (184,5 mmol) de cloruro de magnesio en sucesión bajo una capa de nitrógeno anhidro en un reactor de vidrio, con camisa, agitado de un volumen de 1 litro. La agitación se continuó durante 10 minutos para homogeneizar la mezcla y se añadieron 5,785 g (17 mmol) de tetrabutolato de titanio y 72,49 g (502,7

mmol) de ácido 2-etilhexanoico. La presión de nitrógeno se ajustó hasta 5 kPag a temperatura ambiente y el reactor se selló entonces. Manteniendo el reactor sellado, la mezcla se calentó hasta 90 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas con agitación. La presión se elevó hasta 121 kPag.

5 Se obtuvo una solución transparente que se volvió ligeramente opalescente una vez que se enfrió hasta temperatura ambiente. La solución se transfirió a un bote de vidrio de 800 ml y se almacenó bajo una atmósfera de nitrógeno inerte a temperatura ambiente.

Ejemplo preparativo 2: precursor de Mg/Ti/Zr bimetálico

10 Se introdujeron 280 ml de n-decano, 17,57 g (184,5 mmol) de cloruro de magnesio y 5,1 g de tetracloruro de zirconio (21,9 mmol) en sucesión bajo una capa de nitrógeno anhidro en un reactor de vidrio, con camisa, agitado de un volumen de 1 litro. La agitación se continuó durante 10 minutos para homogeneizar la mezcla y se añadieron 5,78 g (17 mmol) de tetrabutolato de titanio y 89,7 g (622 mmol) de ácido 2-etilhexanoico.

15 La presión de nitrógeno se ajustó hasta 5 kPag a temperatura ambiente y el reactor se selló entonces. Manteniendo el reactor sellado, la mezcla se calentó hasta 90 °C durante 2 horas con agitación. La presión se elevó hasta 127 kPag. Se obtuvo una solución transparente que se volvió ligeramente opalescente una vez que se enfrió hasta temperatura ambiente.

La solución se transfirió a un bote de vidrio de 800 ml y se almacenó bajo una atmósfera de nitrógeno inerte a temperatura ambiente.

Ejemplo preparativo 3: precursor de Mg/Ti/Hf bimetálico

20 Se repitió el mismo procedimiento con las mismas cantidades molares que en el anterior ejemplo preparativo 2, con la única diferencia de que se usaron 6,98 g (igual a 21,8 mmol) de tetracloruro de hafnio en lugar de 5,1 g de tetracloruro de zirconio (21,9 mmol). La presión durante el calentamiento se elevó hasta 127 kPag.

Se obtuvo una solución transparente que se volvió ligeramente opalescente una vez que se enfrió hasta temperatura ambiente. Esta solución se transfirió a un bote de vidrio de 800 ml y se almacenó bajo una atmósfera de nitrógeno inerte a temperatura ambiente.

EJEMPLO 1: catalizador monometálico (C1).

25 Se introdujeron 50 ml de la solución monometálica homogénea preparada de acuerdo con el anterior ejemplo preparativo 1 que contiene los siguientes componentes en un matraz de reacción de vidrio de 1 litro equipado con un agitador mecánico y controlado termostáticamente por medio de un baño de aceite de silicona:

30 Ti = 2,24 mmol
Mg = 24,28 mmol
Cl = 48,55 mmol
hexanoato de 2-etilo = 66,15 mmol
(O-butilo) = 8,96 mmol

35 Se añadieron aprox. 200 ml de n-decano y la agitación se continuó con la temperatura del baño de aceite a 40 °C. En total, estaban presentes 75,11 mmol de grupos orgánicos (O-butilo + C₇H₁₄COO-). Se diluyeron adicionalmente 24,39 ml de la solución en n-decano preparada usando el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo preparativo A, que contiene 37,56 mmol de complejo soluble de AlCl₃·diocil éter (1:1), hasta 50 ml con n-decano, y se añadieron gota a gota a la solución en el matraz controlado termostáticamente hasta 40 °C para obtener una relación molar de Al/(O-butilo + C₇H₁₄COO-) de 0,5, basándose en la cantidad de grupos orgánicos presentes en la solución de precursor inicial.
40 La agitación se continuó y la temperatura del baño térmico se mantuvo a 40 °C durante la adición.

Se observó que precipitó un sólido blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente y se interrumpió la agitación. El líquido sobrenadante transparente se muestreó y se analizó, dando los siguientes resultados:

45 Ti = 7,47 mmol/litro (100 % de titanio introducido)
Mg = ausente

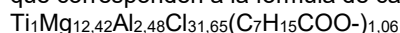
Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante estaba compuesto de todo el cloruro de magnesio, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

50 Con el fin de conseguir entonces la reducción para dar Ti(III) y posterior precipitación de TiCl₃, la suspensión, agitándose todavía a 40 °C, se trató mediante adición gota a gota de una solución de concentración al 50 % en volumen que contiene 2,7 g de DEAC en n-decano, igual a 22,4 mmol, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 10.

Una vez que se completó la adición a temperatura constante, la temperatura del baño termostático se ajustó hasta 90 °C y la agitación se continuó durante 2 horas adicionales. La temperatura se redujo hasta temperatura ambiente, continuándose con la agitación, y se tomó una alícuota de suspensión y se filtró en un filtro de vidrio sinterizado G3, se lavó con n-decano, se secó bajo una corriente de nitrógeno anhidro y se analizó de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente, con los siguientes resultados (composición en % en peso):

Ti = 2,48 %
Mg = 15,7 %
Al = 3,48 %
Cl = 58,35 %
2-EHA = 7,89 %

que corresponden a la fórmula de catalizador C1 que puede establecerse tal como sigue:



EJEMPLO 2: catalizador monometálico (C2).

Se usó exactamente el mismo procedimiento descrito en el anterior ejemplo 1, pero usando una relación molar de Al/(O-butilo + C₇H₁₅COO-) de 0,33 basándose en la cantidad de grupos orgánicos presentes en la solución de precursor inicial. Se añadieron gota a gota 24,79 mmol de complejo soluble de AlCl₃-dioctil éter (1:1 mol/mol), igual a 16,1 ml de la solución preparada usando el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo preparativo A, diluido adicionalmente hasta 50 ml con n-decano. La temperatura se mantuvo a 40 °C durante la adición.

Se observó que se formaba un precipitado blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente y se interrumpió la agitación, dejando que la mezcla se asentara durante algunos minutos. El líquido sobrenadante transparente se muestreó y se encontró que contenía:

Ti = 7,38 mmol/litro (aprox. 100 % de titanio inicial)
Mg = 8,0 mmol/litro (aprox. 10% de magnesio inicial).

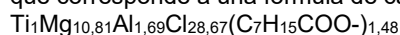
Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante estaba compuesto de prácticamente todo el cloruro de magnesio introducido, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

Con el fin de conseguir entonces la reducción para dar Ti(III) y posterior precipitación de TiCl₃, la suspensión, agitándose todavía a 40 °C, se trató mediante adición gota a gota de una solución de concentración al 50 % que contiene 1,34 g de DEAC en n-decano, igual a 11,1 mmol, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 5.

Al finalizar, tras filtración a través de un filtro sinterizado y secado bajo una corriente de nitrógeno, se obtuvo un catalizador sólido en un rendimiento superior al 90 % con respecto al titanio inicial, que, después de haberse secado y analizado, se encontró que tenía la siguiente composición (% en peso):

Ti = 2,8 %
Mg = 15,24 %
Al = 2,65 %
Cl = 59,04 %
2-EHA = 12,44 %

que corresponde a una fórmula de catalizador C2 que puede establecerse tal como sigue:



EJEMPLO 3: catalizador monometálico (C3).

Se siguió exactamente el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, con la diferencia de que se usó la solución del compuesto soluble de AlCl₃-dioctil éter (1:2 mol/mol) en n-decano. Se diluyeron adicionalmente 28,5 ml de la solución en n-decano preparada usando el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo preparativo B, que tiene una concentración de Al de 1,32 mmol/ml, que corresponde a 37,56 mmol del complejo soluble de AlCl₃-dioctil éter (1:2), hasta 50 ml con n-decano, y se añadieron gota a gota a la solución en el matraz controlado termostáticamente hasta 40 °C para obtener una relación molar de Al/(O-butilo + C₇H₁₅COO-) de 0,5, basándose en la cantidad de grupos orgánicos presentes en la solución de precursor inicial. La agitación se continuó y la temperatura del baño térmico se mantuvo a 40 °C durante la adición.

Se observó que se formaba un precipitado blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente y se interrumpió la agitación, dejando que la mezcla se asentara durante algunos minutos. El líquido sobrenadante transparente se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

Ti = 7,41 mmol (100 % de titanio introducido)
Mg = (ausente).

Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante estaba compuesto de todo el cloruro de magnesio, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

5 La suspensión, agitándose todavía a 40 °C, se trató mediante adición gota a gota de una solución de concentración al 50 % que contiene 4,02 g de DEAC en n-decano, igual a 33,35 mmol, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 15.

Al finalizar, se continuó la agitación de la suspensión durante 2 horas a 90 °C. La temperatura se redujo y el sólido se separó tal como se describió en el anterior ejemplo 2.

En el análisis elemental, el catalizador sólido C3 preparado de esta manera se encontró que tenía la siguiente composición:

10 Ti = 4,0 %
Mg = 15,4 %
Al = 3,8 %
Cl = 64,9 %
2-EHA = 8,1 %

15 que corresponde a una fórmula de catalizador C3 que puede establecerse tal como sigue:
 $Ti_7Mg_{7,55}Al_{1,68}Cl_{21,76}(C_7H_{15}COO-)_{0,67}$

EJEMPLO 4: catalizador de Ti/Zr bimetálico (C4).

20 Se introdujeron 50 ml de la solución de Mg/Ti/Zr bimetálica homogénea preparada de acuerdo con el anterior ejemplo preparativo 2 que contiene los siguientes componentes en un matraz de reacción de vidrio de 1 litro equipado con un agitador mecánico y controlado termostáticamente por medio de un baño de aceite de silicona:

25 Ti = 2,21 mmol
Mg = 23,96 mmol
Cl = 59,3 mmol
Zr = 2,84 mmol
hexanoato de 2-etilo = 80,78 mmol
(O-butilo) = 8,84 mmol

Se añadieron aprox. 200 ml de n-decano y la agitación se continuó con la temperatura del baño de aceite a 40 °C. En total, estaban presentes 89,62 mmol de grupos orgánicos (O-butilo + $C_7H_{15}COO-$).

30 En este momento, se añadieron gota a gota 89,62 mmol de complejo soluble de $AlCl_3$ ·dioxil éter (1:1 mol/mol), igual a 58,19 ml de la solución preparada usando el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo preparativo A, ajustada hasta un volumen de 100 ml con n-decano antes de la adición, de manera que se obtuviera una relación de Al/(O-butilo + $C_7H_{15}COO-$) de 1, basándose en la cantidad de grupos orgánicos presentes en la solución de precursor inicial. La agitación se continuó y la temperatura del baño térmico se mantuvo a 40 °C durante la adición.

35 Se observó que se formaba un precipitado blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente y se interrumpió la agitación. El líquido sobrenadante se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

40 Ti = 7,36 mM/l (100 % de titanio introducido)
Mg = ausente
Zr = ausente

Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante estaba compuesto de todo el cloruro de magnesio y el tetracloruro de zirconio, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

45 Con el fin de conseguir entonces la reducción para dar Ti(III) y posterior precipitación de $TiCl_3$, la suspensión, agitándose todavía a 40 °C, se trató mediante adición gota a gota de una solución de concentración al 50 % en volumen que contiene 2,66 g de DEAC en decano, igual a 22,1 mmol, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 10.

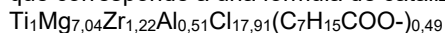
50 Una vez que se completó la adición a temperatura constante, la temperatura del baño termostático se ajustó hasta 60 °C y la agitación se continuó durante 1 hora adicional. La temperatura se redujo hasta temperatura ambiente, se interrumpió la agitación y, una vez que habían transcurrido aprox. cinco minutos, se tomó una alícuota de suspensión y se filtró en un filtro de vidrio sinterizado G3, se lavó con n-decano, se secó bajo una corriente de nitrógeno anhidro y se analizó de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente, con los siguientes resultados (% en peso).

Ti = 4,43 %.

Mg = 15,75 %
 Zr = 10,23 %
 Al = 1,26 %
 Cl = 58,51 %
 2-EHA = 6,56 %

5

que corresponde a una fórmula de catalizador C4 que puede establecerse tal como sigue:



EJEMPLO 5: catalizador de Ti/Zr bimetalico (C5).

10

La etapa de precipitación con AlCl_3 -dioctil éter 1/1 se repitió usando los mismos procedimientos y cantidades de reactivos que en el anterior ejemplo 4, con la diferencia de que, al final de la adición del complejo soluble de aluminio, la mezcla de reacción se ajustó hasta una temperatura de 90 °C durante 2 horas. En este momento, se interrumpió la agitación y el líquido sobrenadante se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

Ti = 7,26 mM/l (aprox. 100 % de titanio introducido)
 Mg = ausente.
 Zr = ausente.

15

El sólido precipitado estaba compuesto, por tanto, de todo el cloruro de magnesio y el tetracloruro de zirconio, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

20

La suspensión, agitándose todavía a 40 °C, se trató mediante adición gota a gota de una solución de concentración al 50 % en volumen que contiene 1,31 g de DEAC en n-decano, igual a 10,89 mmol, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 5. Al finalizar, la suspensión se ajustó hasta una temperatura de 90 °C, y la agitación se continuó durante 2 horas.

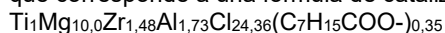
25

Al finalizar, la mezcla se filtró en un filtro de vidrio sinterizado, el lavado se realizó dos veces con 50 ml de n-decano, el secado se realizó bajo una corriente de nitrógeno anhidro, con el fin de obtener un catalizador sólido que tiene la siguiente composición en peso, determinada por medio de análisis elemental usando el procedimiento previamente descrito:

Ti = 3,4 %
 Mg = 17,2 %
 Zr = 9,6 %
 Al = 3,31 %
 Cl = 61,4 % 2-EHA = 3,56 %

30

que corresponde a una fórmula de catalizador C5 que puede establecerse tal como sigue:



EJEMPLO 6: catalizador de Ti/Zr bimetalico (C6).

35

De manera similar al anterior ejemplo 4, se introdujeron 50 ml de la solución de Mg/Ti/Zr bimetalica homogénea, preparada de acuerdo con el anterior ejemplo preparativo 2, en un matraz de vidrio de 1 litro y se diluyó con aprox. 200 ml de n-decano anhidro. Usando los mismos procedimientos que en el ejemplo 4, se añadieron 44,81 mmol de complejo soluble de AlCl_3 -dioctil éter (1:2 mol/mol), igual a 33,95 ml de la solución preparada usando el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo preparativo B, ajustada hasta un volumen de 50 ml con n-decano antes de la adición, para obtener una relación de Al/(O-butilo + $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^-$) de 0,5, basándose en la cantidad de grupos orgánicos presentes en la solución de precursor inicial. La agitación se continuó y la temperatura del baño térmico se mantuvo a 40 °C durante la adición.

40

Se observó que se formaba un precipitado blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente y se interrumpió la agitación. El líquido sobrenadante se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

45

Ti = 7,37 mM/l (100 % de titanio introducido)
 Mg = ausente
 Zr = ausente

50

Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante estaba compuesto de todo el cloruro de magnesio y el tetracloruro de zirconio, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

Con el fin de conseguir entonces la reducción para dar Ti(III) y posterior precipitación de TiCl_3 , la suspensión, agitándose todavía a 40 °C, se trató mediante adición gota a gota de una solución de concentración al 50 % en volumen que contiene 6,57 g de TIBA en decano, igual a 33,17 mmol, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 15.

Una vez que se completó la adición a temperatura constante, la temperatura del baño termostático se ajustó hasta 60 °C y la agitación se continuó durante 1 hora adicional. Al finalizar, la mezcla se filtró en un filtro de vidrio sinterizado, el lavado se realizó dos veces con 50 ml de *n*-decano, el secado se realizó bajo una corriente de nitrógeno anhidro, con el fin de obtener un catalizador sólido que tiene la siguiente composición en peso, determinada de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado anteriormente.

Ti = 3,29 %
Mg = 16,2 %
Zr = 8,91 %
Al = 0,5 %
Cl = 66,07 %
2-EHA = 4,02 %

que corresponde a la siguiente fórmula de catalizador C6:

$Ti_{1,7}Mg_{9,7}Zr_{1,42}Al_{0,28}Cl_{27,23}(C_7H_{15}COO-)_{0,4}$

EJEMPLO 7: catalizador de Ti/Hf bimetalico (C7).

Se introdujeron 50 ml de la solución de Mg/Ti/Hf bimetalica homogénea preparada de acuerdo con el anterior ejemplo preparativo 3, junto con aprox. 200 ml de *n*-decano, en un matraz de vidrio de 1 litro equipado con un agitador mecánico y controlado termostáticamente por medio de un baño de aceite de silicona, y se agitó con la temperatura del baño de aceite a 40 °C para homogeneizar la mezcla.

La solución resultante contenía, basándose en las cantidades calculadas del ejemplo preparativo 3:

Ti = 2,21 mmol
Mg = 23,96 mmol
Cl = 59,25 mmol
Hf = 2,83 mmol
hexanoato de 2-etilo = 80,78 mmol
(*O*-butilo) = 8,83 mmol

En este momento, se añadieron gota a gota 58,19 (valor correcto) ml de complejo soluble de $AlCl_3$ -diocil éter (1:1 mol/mol), (preparado tal como se ha descrito previamente en el ejemplo preparativo A), ajustado hasta un volumen de 50 ml con *n*-decano antes de la adición, de manera que se obtuviera una relación de Al/(*O*-butilo + $C_7H_{15}COO-$) de 1, basándose en la cantidad de grupos orgánicos presentes en la solución de precursor inicial.

La agitación se continuó y la temperatura del baño térmico se mantuvo a 40 °C durante la adición. Se observó que se formaba un precipitado blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente. En este momento, se interrumpió la agitación y el líquido sobrenadante se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

Ti = 7,35 mM/l (100 % de titanio de entrada)
Mg = ausente
Hf = ausente

Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante estaba compuesto de todo el cloruro de magnesio de entrada y tetracloruro de hafnio, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

Con el fin de conseguir entonces la cloración y la reducción para dar Ti(III), la suspensión, agitándose todavía a 40 °C, se trató con un 50 % de DEAC en decano.

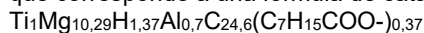
La cantidad de DEAC puro era 2,66 g, igual a 22,05 mmol, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 10.

Una vez que se completó la adición a temperatura constante, la temperatura se elevó hasta 60 °C aumentando la temperatura del baño termostático y la agitación se continuó durante 1 hora adicional.

La temperatura se redujo hasta temperatura ambiente, se interrumpió la agitación y, al finalizar, una alícuota de suspensión se filtró en un filtro de vidrio sinterizado G3 y se secó bajo una corriente de nitrógeno caliente. Una cantidad pesada de manera precisa del sólido seco se analizó de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente para obtener los siguientes resultados en peso:

Ti = 3,23 %
Mg = 16,75 %
Hf = 16,42 %
Al = 1,26 %
Cl = 58,51 %
2-EHA = 3,55 %

que corresponde a una fórmula de catalizador C7 que puede establecerse tal como sigue:



EJEMPLO 8: catalizador de Ti/Hf bimetálico (C8).

5 Se usaron el mismo procedimiento y las mismas cantidades que se han citado en el ejemplo 7, con la única diferencia de que, una vez que se completó la adición del complejo soluble de AlCl_3 :diocil éter (1:1 mol/mol), la temperatura se ajustó hasta 90 °C durante 2 horas. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente. En este momento, se interrumpió la agitación y el líquido sobrenadante se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

10 Ti = 7,33 mM/l (100 % de titanio de entrada)
Mg = ausente
Hf = ausente

Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante estaba compuesto de todo el cloruro de magnesio y tetracloruro de hafnio, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

15 Se usaron entonces el mismo procedimiento y las mismas cantidades que en el ejemplo 7 para la adición posterior de DEAC pero, al finalizar, la suspensión se ajustó hasta una temperatura de 90 °C y la agitación se continuó durante 2 horas. La cantidad de DEAC puro era 2,66 g, igual a 22,05 mmol, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 10.

Al finalizar, se obtuvo un catalizador sólido secado que tiene la siguiente composición en peso, analizada de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente:

20 Ti = 2,3 %
Mg = 12,09 %
Hf = 11,13 %
Al = 4,93 %
Cl = 54,7 %
2-EHA = 7,77 %

25 que corresponde a una fórmula de catalizador C8 que puede establecerse tal como sigue:



EJEMPLO 9: catalizador de Ti/Hf bimetálico (C9).

30 Se siguió exactamente el mismo procedimiento que en el ejemplo 7, con la diferencia de que se usó un compuesto soluble de AlCl_3 :diocil éter (1:2 mol/mol), con una concentración de Al (en n-decano) de 1,32 mmol/ml. La adición se llevó a cabo de manera que se consiguiera una relación molar de Al/(O-butilo + $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^-$) de 1,5 (60,44 ml de la solución de complejo preparada en el ejemplo preparativo B). La agitación se continuó y la temperatura de la mezcla se mantuvo a 40 °C durante la adición.

35 Se observó que se formaba un precipitado blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente.

En este momento, se interrumpió la agitación y el líquido sobrenadante se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

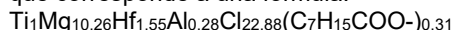
40 Ti = 6,30 mM/l (100 % de titanio de entrada)
Mg = ausente
Hf = ausente

45 Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante estaba compuesto de todo el cloruro de magnesio de entrada y tetracloruro de hafnio y parte del AlCl_3 de entrada, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble. La suspensión se trató entonces con 5,47 g de EASC puro, igual a 22,1 mmol, diluido hasta el 50 % en n-decano, de tal manera que se consiguiera una relación molar de Al/Ti de 10. Al finalizar la adición a una temperatura constante de 40 °C, la suspensión se calentó hasta 90 °C y la agitación se continuó durante 2 horas.

El análisis del catalizador secado proporcionó los siguientes resultados en peso:

50 Ti = 3,29 %
Mg = 17,2 %
Hf = 19,14 %
Al = 0,5 %
Cl = 56,07 %
2-EHA = 3,03 %

que corresponde a una fórmula:



EJEMPLO 10: catalizador monometálico (C10).

5 Se introdujeron 50 ml de la solución de Mg/Ti monometálica, obtenida tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el ejemplo preparativo 1, junto con aprox. 200 ml de decano, en un matraz de 1 litro, agitado mecánicamente, sumergido en un baño térmico llenado con aceite de silicona para el control termostático y mantenido bajo una atmósfera inerte con nitrógeno anhidro, y se agitó con la temperatura del baño de aceite a 40 °C para homogeneizar la mezcla.

La solución resultante contenía, basándose en las cantidades pesadas de entrada en el ejemplo preparativo 1:

10 Ti = 2,24 mmol
Mg = 24,28 mmol
Cl = 48,55 mmol
2-EHA = 66,15 mmol
(O-butilo) = 8,96 mmol

15 En este momento, se añadieron gota a gota 37,56 mmol de complejo soluble de $\text{AlCl}_3 \cdot \text{xileno} \cdot \text{HCl}$, igual a 5,56 ml de la solución preparada usando el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo preparativo C, para obtener una relación molar de Al/(O-butilo + RCOO-) de 0,5, basándose en la cantidad de grupos orgánicos presentes en la solución de precursor inicial.

20 La agitación se continuó y la temperatura del baño térmico se mantuvo a 40 °C durante la adición. Se observó que precipitó un sólido blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente. En este momento, se interrumpió la agitación y el líquido sobrenadante transparente se muestreó y se analizó, dando los siguientes resultados:

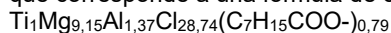
25 Ti = 8,52 mM/l (100 % de titanio de entrada)
Mg = ausente

Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante contenía todo el magnesio introducido inicialmente, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

30 Con el fin de conseguir entonces la reducción para dar Ti(III) y posterior precipitación de TiCl_3 , la suspensión, agitándose todavía a 40 °C, se trató con 2,53 g de TEA al 50 % en decano, igual a 22,15 mmol, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 10. Una vez que se completó la adición a temperatura constante, la temperatura se elevó hasta 90 °C mediante aumento de la temperatura del baño termostático y la agitación se continuó durante 2 horas. La temperatura se redujo hasta temperatura ambiente y, al finalizar, una alícuota de suspensión se filtró en un filtro de vidrio sinterizado G3 y se secó bajo una corriente de nitrógeno anhidro. Una cantidad pesada con precisión del sólido seco se analizó de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente para obtener los siguientes resultados (composición en % en peso):

35 Ti = 3,2 %
Mg = 14,9 %
Al = 2,48 %
Cl = 68,35 %
40 2-EHA = 7,67 %

que corresponde a una fórmula de catalizador C10 que puede establecerse tal como sigue:



EJEMPLO 11: catalizador de Ti/Zr bimetalico (C11).

45 Se introdujeron 50 ml de la solución de Mg/Ti/Zr bimetalica, obtenida tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el anterior ejemplo preparativo 2, junto con aprox. 200 ml de n-decano, en un matraz de vidrio de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, sumergido en un baño térmico relleno con aceite de silicona para el control termostático y mantenido bajo una atmósfera inerte con nitrógeno, y se agitó con la temperatura del baño de aceite a 40 °C para homogeneizar la mezcla.

La solución resultante contenía, basándose en las cantidades pesadas calculadas del ejemplo preparativo 2:

50 Ti = 2,21 mmol
Mg = 23,96 mmol
Cl = 59,3 mmol
Zr = 2,84 mmol
2-EHA = 80,78 mmol

(O-butilo) = 8,84 mmol

Se consideró, por tanto, que estaba presente un total de 89,62 mmol de residuo orgánico (O-butilo + C₇H₁₅COO-). Durante el transcurso de aprox. 40 minutos, se añadieron lentamente 13,28 ml de complejo soluble de AlCl₃·xileno·HCl. Durante el transcurso de aprox. 40 minutos, se añadieron lentamente 13,28 ml de complejo soluble de AlCl₃·xileno·HCl, para obtener una relación de Al/(O-butilo + C₇H₁₅COO-) de 1 basándose en la cantidad de grupos (O-butilo + C₇H₁₅COO-) presentes en la solución de precursor inicial. La agitación se continuó y la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a 40 °C durante la adición. Se observó que se formaba un precipitado blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente y se interrumpió la agitación. Después de algunos minutos, el líquido sobrenadante transparente se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

Ti = 8,36 mM/l (100 % del total)
Mg = ausente
Zr = ausente

Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante contenía todo el magnesio y zirconio de entrada, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

Con el fin de conseguir la cloración y la reducción del titanio para dar Ti(III), la suspensión, todavía agitándose, se trató mediante adición lenta, a una temperatura constante de 40 °C, de 6,58 g de TIBA (33,23 mmol) diluido hasta el 50 % en volumen en decano, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 15. Una vez que la adición se completó, la temperatura se elevó hasta 90 °C mediante aumento de la temperatura del baño termostático y la agitación se continuó durante 2 horas.

La temperatura se redujo entonces hasta temperatura ambiente y una alícuota de suspensión se filtró en un filtro de vidrio sinterizado G3. El sólido separado de este manera se secó bajo una corriente de nitrógeno caliente y se analizó de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente para obtener los siguientes resultados en peso:

Ti = 2,98 %
Mg = 13,75 %
Zr = 8,23 %
Al = 2,26 %
Cl = 68,51 %
2-EHA = 3,56 %

que corresponde a una fórmula de catalizador C11 que puede establecerse tal como sigue:

Ti₁Mg_{9,13}Zr_{1,45}Al_{1,36}Cl_{31,14}(C₇H₁₅COO-)_{0,4}

EJEMPLO 12: catalizador de Ti/Hf bimetálico (C12).

Se introdujeron 50 ml de la solución de Mg/Ti/Hf bimetálica, obtenida tal como se ha descrito anteriormente de acuerdo con el anterior ejemplo preparativo 3, junto con aprox. 200 ml de n-decano, en un matraz de vidrio de 1 litro, equipado con un agitador mecánico, sumergido en un baño térmico llenado con aceite de silicona para el control termostático y mantenido bajo una atmósfera inerte con nitrógeno, y se agitó con la temperatura del baño de aceite a 40 °C para homogeneizar la mezcla.

La solución resultante contenía, basándose en las cantidades pesadas calculadas del ejemplo preparativo 3:

Ti = 2,21 mmol
Mg = 23,96 mmol
Cl = 59,25 mmol
Hf = 2,83 mmol
2-EHA = 80,78 mmol
(O-butilo) = 8,83 mmol

Se consideró, por tanto, que estaba presente un total de 89,61 mmol de residuo orgánico (O-butilo + C₇H₁₅COO-). Durante el transcurso de aprox. 50 minutos, se añadieron lentamente 13,28 ml de la solución preparada tal como se ha descrito anteriormente en el ejemplo preparativo C, igual a 89,61 mmol de complejo soluble de AlCl₃·xileno·HCl, para obtener una relación de Al/(O-butilo + C₇H₁₅COO-) de 1 basándose en la cantidad de grupos (O-butilo + RCOO-) presentes en la solución de precursor inicial. La agitación se continuó y la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a 40 °C durante la adición. Se observó que se formaba un precipitado blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente y se interrumpió la agitación. Después de algunos minutos, el líquido sobrenadante transparente se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

Ti = 8,25 mM/l (100 % de titanio de entrada)

Mg = ausente
Hf = ausente

Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante contenía todo el magnesio y hafnio de entrada, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

- 5 Con el fin de conseguir la cloración y la reducción del titanio para dar Ti(III), la suspensión, todavía agitándose, se trató mediante adición lenta, a una temperatura constante de 40 °C, de 2,64 g de DEAC (21,86 mmol) diluido hasta el 50 % en volumen en decano, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 10. Una vez que se completó la adición, la temperatura se elevó hasta 90 °C mediante aumento de la temperatura del baño termostático y la agitación se continuó durante 2 horas.
- 10 La temperatura se redujo entonces hasta temperatura ambiente y una alícuota de suspensión se filtró en un filtro de vidrio sinterizado G3. El sólido separado de esta manera se secó bajo una corriente de nitrógeno caliente y se analizó de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente para obtener los siguientes resultados en peso:
- 15 Ti = 2,75 %
Mg = 14,71 %
Hf = 14,22 %
Al = 1,26 %
Cl = 65,51 %
2-EHA = 1,26 %
- 20 que corresponde a una fórmula de catalizador C12 que puede establecerse tal como sigue:
 $Ti_1Mg_{10,61}Hf_{1,4}Al_{0,83}Cl_{32,38}(C_7H_{15}COO^-)_{0,15}$

EJEMPLO 13: catalizador de Ti/Zr bimetálico (C13).

- 25 El procedimiento del anterior ejemplo 11 se repitió con los mismos reactivos y usando las mismas condiciones, con la única diferencia de que, en la etapa de reducción y precipitación de titanio, se añadieron 2,73 g (22,65 mmol) de DEAC en lugar de 6,58 g de TIBA, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 10. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente y una alícuota de suspensión se filtró en un filtro de vidrio sinterizado G3. El sólido separado de esta manera se secó bajo una corriente de nitrógeno caliente y se analizó de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente para obtener los siguientes resultados en peso:
- 30 Ti = 3,12 %
Mg = 15,82 %
Zr = 8,43 %
Al = 2,36 %
Cl = 66,71 %
2-EHA = 2,86 %
- 35 que corresponde a una fórmula de catalizador C13 que puede establecerse tal como sigue:
 $Ti_1Mg_{10,02}Zr_{1,41}Al_{1,34}Cl_{28,91}(C_7H_{15}COO^-)_{0,31}$

EJEMPLO 14: catalizador de Ti/Zr bimetálico (C14).

- 40 El procedimiento del anterior ejemplo 11 se repitió con los mismos reactivos y usando las mismas condiciones, con la única diferencia de que, en la etapa de reducción y precipitación del titanio, se añadieron 2,81 g (11,35 mmol) de EASC en lugar de 6,58 g de TIBA, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 5. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente y una alícuota de suspensión se filtró en un filtro de vidrio sinterizado G3. El sólido separado de esta manera se secó bajo una corriente de nitrógeno caliente y se analizó de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente para obtener los siguientes resultados en peso:
- 45 Ti = 3,01 %
Mg = 15,15 %
Zr = 8,44 %
Al = 1,95 %
Cl = 65,75 %
2-EHA = 4,01 %
- 50 que corresponde a una fórmula de catalizador C14 que puede establecerse tal como sigue:
 $Ti_1Mg_{9,81}Zr_{1,47}Al_{1,14}Cl_{29,40}(C_7H_{15}COO^-)_{0,44}$

EJEMPLO 15: catalizador de Ti monometálico (C15).

Se introdujeron 50 ml de la solución monometálica preparada de acuerdo con el anterior ejemplo preparativo 1, y aprox. 200 ml de n-decano en un matraz de 1 litro equipado con un agitador mecánico, sumergido en un baño de aceite de

silicona para el control termostático y mantenido bajo una atmósfera inerte con nitrógeno anhidro. La agitación se continuó con la temperatura del baño de aceite a 40 °C para homogeneizar la mezcla.

La solución resultante contenía, basándose en las cantidades pesadas de entrada en el ejemplo preparativo 1:

- 5 Ti = 2,24 mmol
Mg = 24,28 mmol
Cl = 48,55 mmol
ácido 2-etilhexanoico = 66,15 mmol
(O-butilo) = 8,96 mmol

- 10 Por tanto estaba presente un total de 75,11 mmol de grupos orgánicos (O-butilo + C₇H₁₅COO-). Durante un tiempo de aprox. 40 minutos, se añadieron lentamente 50 ml de una solución en n-decano que contiene 24,79 mmol de complejo soluble de AlCl₃-dioctil éter (1:1), obtenido mediante dilución de 16,1 ml de la solución preparada usando el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo preparativo A, a dicha solución. Se obtuvo una relación molar de Al/(O-butilo + C₇H₁₅COO-) de 0,33, basándose en la cantidad de grupos orgánicos presentes en la solución de precursor inicial. La agitación se continuó y la temperatura del baño térmico se mantuvo a 40 °C durante la adición. La temperatura de la mezcla de reacción variaba desde 40 hasta 42 °C durante el transcurso de la adición. Se observó que precipitó un sólido blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente.

En este momento, se interrumpió la agitación y, después de algunos minutos, el líquido sobrenadante transparente se muestreó y se analizó, dando los siguientes resultados:

- 20 Ti = 7,27 mM/l (100 % de titanio introducido)
Mg = ausente

Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante contenía todo el magnesio introducido inicialmente, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

- 25 Con el fin de conseguir la cloración y la reducción del titanio para dar Ti(III) y posterior precipitación de TiCl₃, la suspensión, todavía agitándose, se trató mediante adición lenta, a una temperatura constante de 40 °C, de 0,767 g de TEA (6,72 mmol) diluido hasta el 50 % en volumen en n-decano, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 3. Una vez que se completó la adición, la temperatura se elevó hasta 90 °C mediante aumento de la temperatura del baño termostático y la agitación se continuó durante 2 horas.

- 30 La temperatura se redujo hasta temperatura ambiente y, al finalizar, una alícuota de suspensión se filtró en un filtro de vidrio sinterizado G3 y se secó bajo una corriente de nitrógeno anhidro. Una cantidad pesada con precisión del sólido secado se analizó de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente para obtener los siguientes resultados (composición en % en peso):

- 35 Ti = 3,18 %
Mg = 15,9 %
Al = 3,84 %
Cl = 61,70 %
2-EHA = 10,27 %

que corresponde a una fórmula de catalizador C15 que puede establecerse tal como sigue:



40 **EJEMPLO 16: catalizador de Ti/Zr bimetálico soportado en MgCl₂(C16).**

Se introdujeron 50 ml de la solución de Mg/Ti/Zr bimetálica homogénea descrita anteriormente en el ejemplo preparativo 2, junto con aprox. 200 ml de n-decano, en un matraz equipado con un agitador mecánico, sumergido en un baño de aceite de silicona para el control termostático y mantenido bajo una atmósfera inerte con nitrógeno, y se agitó con la temperatura del baño de aceite a 40 °C para homogeneizar la mezcla.

- 45 La solución resultante contenía, basándose en las cantidades calculadas del ejemplo preparativo 2:

- 50 Ti = 2,21 mmol
Mg = 23,96 mmol
Cl = 59,3 mmol
Zr = 2,84 mmol
2-EHA = 80,78 mmol
(O-butilo) = 8,84 mmol

Se consideró, por tanto, que estaba presente un total de 89,62 mmol de (O-butilo + C₇H₁₅COO-).

En este momento, se añadieron gota a gota 89,62 mmol de complejo soluble de AlCl₃-dioctil éter (1:1 mol/mol), igual a

58,19 ml de la solución preparada usando el procedimiento descrito anteriormente en el ejemplo preparativo A y diluida adicionalmente hasta 50 ml con n-decano, en un tiempo de aprox. 40 minutos para obtener de esta manera una relación de Al/(O-butilo + C₇H₁₅COO⁻) de 1, basándose en la cantidad de grupos orgánicos presentes en la solución de precursor inicial.

- 5 La agitación se continuó y la temperatura del baño térmico se mantuvo a 40 °C durante la adición. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo entre 39 y 41 °C.

Se observó que se formaba un precipitado blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente, se interrumpió la agitación y el líquido sobrenadante se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

10

Ti = 7,47 mM/l (100 % de titanio introducido)
Mg = ausente
Zr = ausente

- 15 Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante contenía todo el magnesio y zirconio introducido inicialmente, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble. Con el fin de conseguir entonces la reducción y la cloración del titanio hasta Ti(III) y posterior precipitación de TiCl₃, la suspensión, agitándose todavía a 40 °C, se trató con el 50 % de DEAC en decano.

La cantidad de DEAC puro era 0,8 g, igual a 6,63 mmol, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 3.

- 20 Una vez que se completó la adición a temperatura constante, la temperatura se elevó hasta 60 °C mediante aumento de la temperatura del baño termostático y la agitación se continuó durante 1 hora adicional.

La temperatura se redujo hasta temperatura ambiente, se interrumpió la agitación y, al finalizar, una alícuota de suspensión se filtró en un filtro de vidrio sinterizado G3 y se secó bajo una corriente de nitrógeno caliente. Una cantidad pesada con precisión del sólido seco se analizó de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente para obtener los siguientes resultados en peso:

25

Ti = 4,03 %
Mg = 16,62 %
Zr = 9,92 %
Al = 1,36 %
Cl = 56,48 %

30

2-EHA = 7,26 %

que corresponde a una fórmula de catalizador C16 que puede establecerse tal como sigue:

Ti₁Mg_{8,12}Zr_{1,29}Al_{0,60}Cl_{18,92}(C₇H₁₅COO⁻)_{0,60}

EJEMPLO 17: catalizador de Ti/Hf bimetálico soportado en MgCl₂ (C17).

- 35 Se introdujeron 50 ml de la solución de Mg/Ti/Hf bimetálica homogénea descrita anteriormente de acuerdo con el ejemplo preparativo 3, junto con aprox. 200 ml de n-decano, en un matraz equipado con un agitador mecánico, sumergido en un baño de aceite de silicona para el control termostático y mantenido bajo una atmósfera inerte con nitrógeno, y se agitó con la temperatura del baño de aceite a 40 °C para homogeneizar la mezcla.

La solución resultante contenía, basándose en las cantidades calculadas del ejemplo preparativo 3:

40

Ti = 2,21 mmol
Mg = 23,96 mmol
Cl = 59,25 mmol
Hf = 2,83 mmol
2-EHA = 80,78 mmol
(O-butilo) = 8,83 mmol

- 45 Se consideró, por tanto, que estaba presente un total de 89,61 mmol de (O-butilo + C₇H₁₅COO⁻).

En este momento, se añadieron gota a gota 34,54 ml de la solución del complejo de AlCl₃-dioctil éter (1:1 mol/mol), preparado tal como se ha descrito en el ejemplo preparativo A, y diluido adicionalmente hasta 50 ml con n-decano, en un tiempo de aprox. 40 minutos. La cantidad de entrada permitía una relación de Al/(O-butilo + C₇H₁₅COO⁻) de 1, basándose en la cantidad de grupos orgánicos presentes en la solución de precursor inicial.

- 50 La agitación se continuó y la temperatura del baño térmico se mantuvo a 40 °C durante la adición. La temperatura de la mezcla de reacción variaba entre 39 y 41 °C.

Se observó que se formaba un precipitado blanco. La suspensión resultante se ajustó hasta 60 °C mediante

calentamiento del baño térmico y se agitó a esta temperatura durante 1 hora. Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente. En este momento, se interrumpió la agitación durante algunos minutos, el líquido sobrenadante se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

5 Ti = 7,43 mM/l (100 % de titanio de entrada)
Mg = ausente
Hf = ausente

Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante estaba compuesto de todo el cloruro de magnesio y tetracloruro de hafnio de entrada, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

10 Con el fin de conseguir entonces la reducción para dar Ti(III), la suspensión, agitándose todavía a 40 °C, se trató con el 50 % de TEA en decano.

La cantidad de TEA puro era 0,76 g, igual a 6,66 mmol, de manera que se obtuviera una relación molar de Al/Ti de 3.

15 Una vez que se completó la adición a temperatura constante, la temperatura se elevó hasta 60 °C mediante aumento de la temperatura del baño termostático y la agitación se continuó durante 1 hora adicional. La temperatura se redujo hasta temperatura ambiente, se interrumpió la agitación y, al finalizar, una alícuota de suspensión se filtró en un filtro de vidrio sinterizado G3 y se secó bajo una corriente de nitrógeno caliente.

Una cantidad pesada con precisión del sólido seco se analizó de acuerdo con el procedimiento de análisis elemental citado previamente para obtener los siguientes resultados en peso:

20 Ti = 3,33 %
Mg = 16,95 %
Hf = 16,23 %
Al = 1,36 %
Cl = 56,51 %
2-EHA = 4,32 %

que corresponde a una fórmula de catalizador C17 que puede establecerse tal como sigue:

25 $Ti_1Mg_{10,02}Hf_{1,31}Al_{0,72}Cl_{22,91}(C_7H_{15}COO^-)_{0,43}$

EJEMPLO 18: catalizador de Ti/Hf bimetálico soportado en MgCl₂ (C18).

Se usaron el mismo procedimiento y las mismas cantidades que se han citado en el ejemplo 17, con la única diferencia de que, una vez que se completó la adición del complejo soluble de AlCl₃-diocil éter (1:1 mol/mol), la temperatura se ajustó hasta 90 °C durante 2 horas.

30 Al finalizar, la temperatura se redujo hasta temperatura ambiente.

En este momento, se interrumpió la agitación y el líquido sobrenadante se muestreó y se encontró que estaba compuesto de:

35 Ti = 7,52 mM/l (100 % de titanio de entrada)
Mg = ausente
Hf = ausente

Por tanto pudo concluirse que el sólido resultante estaba compuesto de todo el cloruro de magnesio y tetracloruro de hafnio, mientras que la totalidad del titanio había permanecido en forma soluble.

40 Con el fin de conseguir entonces la cloración y la reducción del titanio para dar Ti(III), la suspensión, agitándose todavía a 40 °C, se trató con 0,82 g, igual a 6,80 mmol de DEAC diluido hasta el 50 % en decano, de manera que se obtuviera una relación de Al/Ti de 3.

Al finalizar, la suspensión se ajustó hasta una temperatura de 90 °C, y la agitación se continuó durante 2 horas. Al finalizar, se obtuvo un catalizador sólido secado que tiene la siguiente composición:

45 Ti = 2,63 %
Mg = 14,21 %
Hf = 11,28 %
Al = 5,12 %
Cl = 52,7 %
2-EHA = 7,92 %

que corresponde a una fórmula de catalizador C18 que puede establecerse tal como sigue:

50 $Ti_1Mg_{10,64}Hf_{1,15}Al_{3,45}Cl_{27,05}(C_7H_{15}COO^-)_{1,00}$

EJEMPLO 19: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador (C1).

Se realizaron al menos tres ciclos de vacío-nitrógeno durante una duración global de aprox. 2 horas en un autoclave de acero de 5 litros del tipo Brignole, equipado con una bureta para añadir el catalizador, un agitador de hélice y un elemento de calentamiento conectado a un termostato para el control de temperatura. Se introdujo en el autoclave una solución que contiene 1900 ml de decano, 75 ml de 1-hexeno y 1,0 ml de una solución 1 M de triisobutilaluminio (TIBA; 1,0 mmol) en n-decano como cocatalizador (relación molar de Al/Ti = 106). La temperatura interna del reactor se ajustó hasta 190 °C y se introdujeron 18,15 mg de catalizador C1, obtenido de acuerdo con el anterior ejemplo 1 (9,40 μmol de Ti), como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano por medio de la bureta bajo una ligera sobrepresión de etileno. Se realizó la presurización con etileno, continuándose la agitación, hasta que se logró una presión total en el autoclave de 15 barg. Se interrumpió el calentamiento mediante el elemento y se observó un aumento de la temperatura debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de polimerización. La cantidad de la variación en la entalpía (DH) puede correlacionarse directamente con la actividad del etileno convertido y era proporcional a la actividad catalítica obtenida; la velocidad de flujo de etileno requerido para reponer el convertido en polímero se registró también por medio de medidores de flujo calibrados ASA con un medidor volumétrico análogo. La polimerización se continuó durante 5 minutos mientras se mantenía el sistema a una presión constante de 15 bar. La reacción se llevó finalmente al final mediante introducción de aprox. 10 ml de etanol en el autoclave. La temperatura se dejó caer y los contenidos del reactor se descargaron entonces en aprox. 3 litros de etanol. El polímero se separó por medio de filtración, se lavó con acetona y se secó en un horno bajo vacío (aprox. 100 Pa) a 90 °C durante aprox. 12 horas. Al finalizar, se obtuvieron 84 g de copolímero de etileno/1-hexeno y se caracterizó mediante medición del contenido de 1-hexeno, el índice de fluidez y la densidad. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

EJEMPLO 20: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C2.

Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron en el autoclave 23,93 mg del catalizador preparado en el anterior ejemplo 2 (C2) (13,99 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 15 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (1 mmol) en n-decano como cocatalizador (relación molar de Al/Ti = 71). Al finalizar, se obtuvieron 89 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 1.

EJEMPLO 21: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C3.

Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 16,50 mg del catalizador preparado en el anterior ejemplo 3 (C3) (13,78 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 73). Al finalizar, se obtuvieron 73 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 1.

TABLA 1: Copolimerización de etileno/1-hexeno con catalizadores de Ti monometálico soportado en MgCl₂; temperatura inicial 190 °C; cocatalizador TIBA; P_{total} = 15 bar.

Ejemplo	Cat.	Ti (mg)	Al _{TIBA} /Ti	1-Hexeno (ml)	Rendimiento (g)	Actividad (kg/g _{Ti})	MFI 2,16 g/10'	Densidad g/cm ³
19	C1 Mg/Ti	0,45	106	75	84	187	0,63	0,928
20	C2 Mg/Ti	0,67	71	75	89	132	0,76	0,931
21	C3 Mg/Ti	0,66	73	75	73	110	0,60	0,933

EJEMPLO 22: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C4.

Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 14,22 mg de catalizador C4, obtenido de acuerdo con el ejemplo 4 (13,15 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 76). Al finalizar, se obtuvieron 94 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 2.

EJEMPLO 23: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C5.

Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 19,41 mg de catalizador C5, obtenido de acuerdo con el ejemplo 5 (13,78 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de

Al/Ti = 73). Al finalizar, se obtuvieron 73 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 2.

EJEMPLO 24: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C6.

Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 28,27 mg de catalizador C6, obtenido de acuerdo con el ejemplo 6 (19,42 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 51). Al finalizar, se obtuvieron 107 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 2.

TABLA 2: Copolimerización de etileno/1-hexeno con catalizadores de Ti/Zr bimetálicos soportados en MgCl_2 ; temperatura inicial 190 °C; cocatalizador TIBA; $P_{\text{total}} = 15$ bar

Ejemplo	Cat.	Ti (mg)	Al _{TIBA} /Ti	1-Hexeno (ml)	Rendimiento (g)	Actividad (kg/g _{Ti})	MFI 2,16 g/10'	Densidad g/cm ³
22	C4 Mg/Ti/Zr	0,63	76	75	94	150	0,17	0,925
23	C5 Mg/Ti/Zr	0,66	73	75	73	110	0,09	0,924
24	C6 Mg/Ti/Zr	0,93	51	75	107	115	0,33	0,929

EJEMPLO 25: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C7.

Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 15,79 mg de catalizador C7, obtenido de acuerdo con el ejemplo 7 (10,65 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 94). Al finalizar, se obtuvieron 64 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 3.

EJEMPLO 26: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C8.

Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 22,61 mg de catalizador C8, obtenido de acuerdo con el ejemplo 8 (18,86 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 92). Al finalizar, se obtuvieron 59 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 3.

EJEMPLO 27: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C9.

Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 25,84 mg de catalizador C9, obtenido de acuerdo con el ejemplo 9 (17,75 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 56). Al finalizar, se obtuvieron 114 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 3.

TABLA 3: Copolimerización de etileno/1-hexeno con catalizadores de Ti/Hf bimetálicos soportados en MgCl_2 ; temperatura inicial 190 °C; cocatalizador TIBA; $P_{\text{total}} = 15$ bar.

Ejemplo	Cat.	Ti (mg)	Al _{TIBA} /Ti	1-Hexeno (ml)	Rendimiento (g)	Actividad (kg/g _{Ti})	MFI 2,16 g/10'	Densidad g/cm ³
25	C7 Mg/Ti/Hf	0,51	94	75	64	126	0,27	0,928
26	C8 Mg/Ti/Hf	0,52	92	75	59	114	0,19	0,926
27	C9 Mg/Ti/Hf	0,85	56	75	114	134	0,43	0,927

EJEMPLO 28: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C10.

5 Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 17,50 mg de catalizador C10, obtenido de acuerdo con el ejemplo 10 (11,69 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 86). Al finalizar, se obtuvieron 184 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 4.

EJEMPLO 29: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C11.

10 Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 17,79 mg de catalizador C11, obtenido de acuerdo con el ejemplo 11 (11,07 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 90). Al finalizar, se obtuvieron 149 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 4.

EJEMPLO 30: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C12.

15 Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 20 mg de catalizador C12, obtenido de acuerdo con el ejemplo 12 (11,42 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 88). Al finalizar, se obtuvieron 124 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 4.

EJEMPLO 31: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C13.

20 Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 13,46 mg de catalizador C13, obtenido de acuerdo con el ejemplo 13 (8,77 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 114). Al finalizar, se obtuvieron 85 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 4.

EJEMPLO 32: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C14.

25 Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 14,95 mg de catalizador C14, obtenido de acuerdo con el ejemplo 14 (9,40 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 106). Al finalizar, se obtuvieron 99 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 4.

TABLA 4: Copolimerización de etileno/1-hexeno con catalizadores de Ti/Hf y Ti/Zr bimetalicos soportados en MgCl_2 ; temperatura inicial 190 °C; cocatalizador TIBA; $P_{\text{total}} = 15$ bar.

Ejemplo	Cat.	Ti (mg)	Al _{TIBA} /Ti	1-Hexeno (ml)	Rendimiento (g)	Actividad (kg/g _{Ti})	MFI 2,16 g/10'	Densidad g/cm ³
28	C10 Mg/Ti	0,56	86	75	184	329	0,87	0,925
29	C11 Mg/Ti/Zr	0,53	90	75	149	281	0,07	0,924
30	C12 Mg/Ti/Hf	0,55	88	75	124	225	0,13	0,927
31	C13 Mg/Ti/Zr	0,42	114	75	85	203	0,10	0,925
32	C14 Mg/Ti/Zr	0,45	106	75	99	220	0,08	0,924

EJEMPLO 33: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C15.

35 Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron en el autoclave 24,31 mg de catalizador C15 preparado de acuerdo con el ejemplo 15 (16 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de n-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (1 mmol) en n-decano como cocatalizador (relación molar de Al/Ti = 58,8). Al finalizar, se obtuvieron 92 g de copolímero de etileno/1-hexeno y se caracterizó mediante medición del contenido de 1-hexeno, el índice de fluidez y la densidad. Los resultados se muestran

en la tabla 5 a continuación.

EJEMPLO 34: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C16.

5 Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron en el autoclave 20,00 mg de catalizador C16 preparado de acuerdo con el ejemplo 16 (16 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 15 ml de *n*-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (1 mmol) en *n*-decano como cocatalizador (relación molar de Al/Ti = 58,8). Al finalizar, se obtuvieron 87 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 5.

EJEMPLO 35: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C17.

10 Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 17,75 mg de catalizador C17 preparado de acuerdo con el ejemplo 17 (12 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de *n*-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 83,3). Al finalizar, se obtuvieron 65 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 5.

EJEMPLO 36: copolimerización de etileno y 1-hexeno con catalizador C18.

15 Se usaron los mismos procedimientos que se describieron previamente en el ejemplo 19, con la diferencia de que se introdujeron respectivamente en el autoclave 22,62 mg de catalizador C18 preparado de acuerdo con el ejemplo 18 (12 μmol de Ti) como una suspensión en aprox. 10 ml de *n*-decano, y 1 ml de una solución 1 M de TIBA (relación molar de Al/Ti = 83,36). Al finalizar, se obtuvieron 69 g de copolímero de etileno/1-hexeno que tiene las características citadas en la tabla 5.

20 **TABLA 5:** Copolimerización de etileno/1-hexeno con catalizadores soportados en MgCl_2 ; temperatura inicial 190 °C; cocatalizador TIBA; $P_{\text{total}} = 15$ bar.

Ejemplo	Cat.	Ti (mg)	Al _{TIBA} /Ti	1-Hexeno (ml)	Rendimiento (g)	Actividad (kg/g _{Ti})	MFI 2,16 g/10'	Densidad g/cm ³
33	C15 Mg/Ti	0,41	58,8	75	92	224	0,85	0,929
34	C16 Mg/Ti/Zr	0,64	58,8	75	87	136	0,12	0,926
35	C17 Mg/Ti/Hf	0,61	83,3	75	65	107	0,20	0,927
36	C18 Mg/Ti/Hf	0,75	83,4	75	69	92	0,18	0,925

REIVINDICACIONES

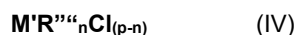
1. Procedimiento para la preparación de un catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas, que comprende titanio, magnesio, aluminio, cloro y, opcionalmente, al menos un metal M seleccionado de hafnio y zirconio, preferentemente zirconio, que comprende las siguientes etapas en sucesión:

5 (i) preparar una primera mezcla mediante calentamiento en un medio líquido de hidrocarburo hasta una temperatura desde 40 hasta 200 °C, preferentemente desde 60 hasta 130 °C, durante al menos un minuto, preferentemente durante un tiempo entre 0,5 y 20 horas, de al menos un cloruro de magnesio, al menos un compuesto de titanio, al menos un ácido carboxílico R-COOH, en el que R es un grupo orgánico que tiene desde 2 hasta 30 átomos de carbono, preferentemente desde 5 hasta 15 átomos de carbono y, opcionalmente, al menos un compuesto de dicho metal M, en una cantidad de modo que se ajuste con los siguientes intervalos de relaciones atómicas o molares:

10 $M/Ti = 0,0-5,0$; $Mg/Ti = 3,0-15,0$; $R-COOH/(Mg + M) = 1,5-8$

15 (ii) añadir a la primera mezcla obtenida en la etapa (i), preferentemente a una temperatura entre 10 y 70 °C, un agente de cloración seleccionado de un cloruro de silicio y un cloruro de aluminio que son solubles en dicho medio líquido de hidrocarburo, en una cantidad suficiente para hacer que al menos el 70 %, preferentemente al menos el 80 %, del magnesio y cualquier metal M presente en la solución precipite en la forma de cloruros sólidos, de modo que se obtenga una segunda mezcla que comprende una fase líquida y una fase sólida;

(iii) añadir a la segunda mezcla obtenida en la etapa (ii) previa un compuesto organometálico de un metal M' que tiene la siguiente fórmula (IV):



20 en la que:

M' es un metal seleccionado de aluminio trivalente, galio trivalente, estaño tetravalente o cinc divalente;

R'' es un radical alquilo lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono,

"n" es un número decimal que tiene un valor entre 0,5 y p, preferentemente entre 1 y p, en el que p es la valencia de M';

25 y hacer reaccionar hasta que al menos el 70 %, preferentemente al menos el 80 %, del titanio presente haya precipitado en la forma de un compuesto sólido para obtener dicho catalizador sólido.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho agente de cloración en la etapa (ii) se selecciona de complejos solubles de tricloruro de aluminio que tienen una de las siguientes fórmulas generales (II) o (III):



30 $AlCl_3 \cdot Ar \cdot HX \quad (III)$

o de cloruros de Si solubles y clorosilanos que tienen la siguiente fórmula (I):



en la que:

35 R', R'' y R''' independientemente entre sí representan un grupo orgánico, preferentemente hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, que tiene desde 1 hasta 30, preferentemente desde 2 hasta 15, átomos de carbono,

Ar representa un compuesto de hidrocarburo aromático opcionalmente sustituido que tiene desde 6 hasta 20 átomos de carbono,

X representa un átomo de halógeno, preferentemente Cl,

40 v es un número entero entre 1 y 4, preferentemente entre 1 y 2,

m y r son dos números enteros de manera que la suma $m + r$ está entre 0 y $2v$;

3. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho metal M' en el compuesto de fórmula (IV) es aluminio trivalente.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en dicha etapa (i), los compuestos de Ti y M se seleccionan de los cloruros y alcoholatos de dichos metales.

45 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa (i), la relación molar M/Ti está entre 0,2 y 5,0.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha etapa (ii) se realiza mientras se mantiene una temperatura entre 30 y 50 °C durante la adición de los reactivos a dicha primera mezcla y entonces se calienta la suspensión formada hasta una temperatura entre 50 y 70 °C.

50 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en dicha etapa (iii), la adición del compuesto de fórmula (IV) a dicha segunda mezcla se realiza a una temperatura de 20 a 60 °C, durante un

tiempo de 10 minutos a 4 horas y entonces la suspensión resultante se calienta y se mantiene a una temperatura de 60 a 130 °C durante un tiempo de 5 a 180 minutos.

- 5 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en dicha etapa (iii), la cantidad en moles del compuesto de fórmula (IV) está entre 1,5 y 20 veces los moles de titanio presentes en dicha segunda mezcla.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8, en el que, al final de la etapa (iii), se obtiene dicho catalizador sólido en la forma de una mezcla concentrada o suspensión que comprende al menos algo, preferentemente hasta el 80 %, del líquido de reacción.
- 10 10. Catalizador sólido para la (co)polimerización de α -olefinas, que comprende titanio, magnesio, cloro, aluminio y zirconio, en los siguientes intervalos de relación molar:
Zr/Ti = 0,5-4,0; Mg/Ti = 3,0-15,0; Al/Ti = 0,1-3,0;
Cl/Ti = 15,0-50,0; (RCOO⁻)/Ti = 0,05-2,0
15 en el que R es un grupo orgánico que tiene desde 2 hasta 30 átomos de carbono, preferentemente desde 5 hasta 15 átomos de carbono, y RCOO⁻ indica un grupo carboxilato presente en el sólido, caracterizado porque se obtiene mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9, en el que M es Zr y M' es Al.
- 20 11. Catalizador de acuerdo con cualquiera de la reivindicación anterior 10, en el que al menos el 70 % del titanio está en el estado de oxidación +3, el tamaño de partícula tiene una distribución gaussiana estrecha que tiene un máximo entre 2 y 15 μm , y dimensiones de los gránulos de manera que el 80 % en peso de los mismos está en un intervalo desde 1 hasta 30 μm , preferentemente entre 2 y 20 μm .
12. Sistema catalítico para la (co)polimerización de α -olefinas, que comprende, en contacto mutuo, un cocatalizador que consiste en un hidruro o un compuesto organometálico de un metal de grupos 1, 2 o 13 de la tabla periódica y un catalizador sólido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 10 a 11.
- 25 13. Sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho cocatalizador se selecciona de trialquilaluminios que contienen desde 1 hasta 10, preferentemente desde 2 hasta 6, átomos de carbono en cada radical alquilo.
- 30 14. Procedimiento para la (co)polimerización de α -olefinas, que comprende polimerizar al menos una α -olefina, ya sea de manera continua o de manera discontinua, en una o más etapas, a baja (0,1-1,0 MPa), media (1,0 hasta 10 MPa) o alta (10-150 MPa) presión, a temperaturas entre 20 y 300 °C, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte, en presencia de un sistema catalítico adecuado, caracterizado porque dicho último sistema catalítico es un sistema catalítico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 12 a 13.
15. Procedimiento de (co)polimerización de acuerdo con la reivindicación 14, en el que al menos una α -olefina es etileno.