

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 018**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/18 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2005** **E 05753967 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015** **EP 1784432**

54 Título: **Catalizador que comprende cromo y circonio para la polimerización y/o copolimerización de olefinas**

30 Prioridad:

16.06.2004 DE 102004028765

23.07.2004 US 590663 P

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

29.07.2015

73 Titular/es:

BASELL POLYOLEFINE GMBH (100.0%)

BRÜHLER STRASSE 60

50389 WESSELING, DE

72 Inventor/es:

MIHAN, SHAHRAM;

HAUFE, ANDREAS;

KÖLLE, PETER;

WULFF-DÖRING, JOACHIM;

TREFFKORN, INGO y

FUNK, GUIDO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 542 018 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 que comprende cromo y circonio para la polimerización y/o copolimerización de olefinas.

La invención se refiere a un proceso para la polimerización y/o copolimerización de olefinas llevado a cabo en presencia de un catalizador que es obtenible mediante la aplicación a un soporte inorgánico finamente dividido y calcinación concluyente a temperaturas de 350 a 1050°C y tiene un contenido de cromo de 0,1 a 5% en peso y un contenido de circonio de 0,5 a 10% en peso, en cada caso en base al elemento en el catalizador finalizado, siendo la relación molar entre circonio y cromo de 0,6 a 5.

Pueden prepararse homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno con α -olefinas superiores tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno, por ejemplo, mediante polimerización utilizando compuestos de titanio soportados, conocidos como catalizadores Ziegler-Natta, o compuestos de cromo soportados, conocidos como catalizadores Phillips. Cuando se utilizan los homopolímeros y copolímeros de polietileno, por ejemplo, para el proceso de extrusión de película soplada, es importante que tengan un buen equilibrio entre las propiedades mecánicas y la procesabilidad.

Se conoce que los catalizadores de cromo soportados son muy adecuados para producir copolímeros de polietileno que tienen buenas propiedades mecánicas. Las propiedades de los polímeros obtenidos en la polimerización dependen del modo en el cual se han preparado los catalizadores de cromo utilizados, en particular de la naturaleza del material de soporte, por ejemplo, su estructura química, estructura física, área superficial o volumen de poro, el tipo de compuesto de cromo utilizado, la presencia de compuestos adicionales tales como compuestos de titanio, alquilos de aluminio o monóxidos de carbono, el orden en que los diversos componentes se aplican o el modo en el cual se lleva a cabo la calcinación y la activación. Es una combinación de los materiales de partida utilizados junto con la formulación para la aplicación al soporte que luego produce el catalizador de cromo deseado para la preparación de polímeros que corresponden al perfil de requisitos para los campos específicos de aplicación.

Los catalizadores Phillips se han utilizado durante décadas para la polimerización de etileno. Se preparan a menudo mediante la aplicación de un compuesto de cromo a un soporte inorgánico y posteriormente el calcinado de esto a temperaturas de 350 a 950°C. La calcinación convierte el cromo presente en valencias inferiores a seis en el estado hexavalente.

En general, la actividad del catalizador en primer lugar aumenta bruscamente a medida que la temperatura de calcinación aumenta hasta que, finalmente, el soporte comienza a sinterizarse al aumentar más la temperatura y la actividad disminuye nuevamente. Por otro lado, el peso molecular del polietileno preparado aumenta bruscamente con temperatura creciente. Particularmente en la preparación de polietileno con alto peso molecular o polietileno que tiene una baja tasa de flujo de fusión (MFR del inglés Low Melt Flow Rate), existe de este modo el problema que los catalizadores pueden activarse sólo a temperaturas comparativamente bajas y tienen de este modo sólo una actividad baja. También se conoce que la adición de metales de transición adicionales puede ejercer una influencia positiva en la actividad y, por ejemplo, en el peso molecular, la distribución de peso molecular o la tasa de flujo de fusión (MFR). Sobre este asunto, ver, por ejemplo, *Advances In Catalysis*, Vol. 33, página 62 y siguientes.

Se conoce a partir del documento US 5 032 651 que un catalizador Philips mezclado en base a cromo y circonio puede ser soportado en óxido de aluminio o fosfato de aluminio. Aquí, los dos elementos se inmovilizan preferiblemente en soportes separados y se mezclan antes o durante la polimerización o alternativamente se depositan en un único soporte. El circonio se aplica en la forma de compuestos de circonio orgánico al soporte y se utiliza en la polimerización. No está prevista la calcinación del compuesto de circonio orgánico.

Más aun, el documento US 4 128 500 divulga el uso de un soporte de dióxido de silicio modificado con circonio que es tratado, después de un tratamiento de aproximadamente 650 a 850°C, con una solución de un compuesto de Cr (III) orgánico y posteriormente calcinado. Este proceso requiere, en primer lugar, un tratamiento térmico doble y, en segundo lugar, proporciona catalizadores que tienen productividades de menos de 5000 g/g. Debido a las altas temperaturas de calcinación que son necesarias para alcanzar suficiente actividad, las masas molares no son lo suficientemente altas. Por el contrario, puede verse a partir del documento US 4 128 500 que la adición de circonio disminuye las masas molares o aumenta la MFR.

Fue por consiguiente un objeto de la presente invención superar las desventajas antemencionadas de la técnica anterior y proporcionar un proceso para preparar un polímero de etileno mediante el uso de un catalizador Philips que presenta una actividad y productividad muy buenas incluso a temperaturas de activación bajas para preparar un polietileno de alto peso molecular. Más aun, el catalizador debe proporcionar un producto polimérico de alto peso molecular que tiene altas densidades aparentes.

Este objeto se logra por un proceso para preparar un polímero de etileno mediante la polimerización de etileno o de etileno con olefinas C3-C20 como comonómeros en presencia de un catalizador de polimerización que es obtenible mediante la aplicación simultánea de los compuestos de los elementos cromo y circonio, opcionalmente, un agente de fluoración, mediante un disolvente polar orgánico en un soporte inorgánico finamente dividido y calcinación concluyente a temperaturas de 350 a 1050°C en condiciones oxidativas, teniendo dicho catalizador un contenido de

cromo de 0,1 a 5% en peso y un contenido de circonio de 0,5 a 10% en peso, en cada caso en base al elemento en el catalizador finalizado, siendo la relación molar entre cromo y circonio de 0,6 a 5.

Los polímeros de etileno que pueden prepararse utilizando el proceso de la invención tienen una alta actividad y productividad incluso a bajas temperaturas de activación y producen polímeros de alto peso molecular incluso a altas temperaturas de calcinación. Los polímeros tienen, en particular, una alta densidad aparente y una alta viscosidad intrínseca o alta masa molar. Más aun, los polímeros preparados utilizando los catalizadores de la invención presentan un excelente equilibrio de ESCR (resistencia al agrietamiento por tensión ambiental, del inglés Environmental Stress Cracking Resistance), descenso de HLMI y resistencia al impacto.

Un aspecto importante de los catalizadores utilizados en el proceso de la invención es que el contenido de cromo es de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,2 a 2% en peso, particularmente preferiblemente de 0,3 a 1,5% en peso, y el contenido de circonio es de 0,5 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, particularmente preferiblemente de 1 a 5% en peso, en particular de 2 a 4% en peso. El contenido de cromo o circonio especificado en la presente es la relación entre la masa de los elementos respectivos y la masa total del catalizador finalizado.

Se ha encontrado sorprendentemente que el catalizador tiene una relación entre circonio y cromo mínima particular para productos de polímero de alto peso molecular que tienen una alta masa molar y una MFR reducida a ser obtenida. Esto es contrario a la divulgación del documento US 4 128 500, cuyo objetivo es obtener productos que tienen una MFR relativamente alta. De acuerdo con la invención, por lo tanto, la relación molar entre circonio y cromo en el catalizador tiene que ser de al menos 0,6. Un exceso perceptible de circonio de más de 5 es de manera similar no deseable. La preferencia se proporciona a una relación entre circonio y cromo de 0,7 a 3, particularmente preferiblemente de 0,75 a 2,5, más particularmente preferiblemente de 0,8 a 2, en particular de 0,9 a 1,5.

En el catalizador utilizado en el proceso de la invención, el cromo y circonio están presentes en forma soportada en un soporte inorgánico finamente dividido. Un constituyente del catalizador de la invención es por lo tanto el material de soporte inorgánico finamente dividido, en particular un sólido inorgánico, que es a menudo poroso. Se prefieren materiales de soporte oxídico que aún puedan contener grupos hidroxilo. El óxido de metal inorgánico puede ser esférico o granular. Ejemplos de sólidos de este tipo, que son conocidos de otro modo por los expertos en la técnica, son óxido de aluminio, dióxido de silicio (gel de sílice), óxido de titanio o sus óxidos mezclados o cogeles, o fosfato de aluminio. Materiales de soporte adecuados adicionales pueden obtenerse mediante la modificación del área superficial de poros, por ejemplo, mediante compuestos de los elementos boro (RE-A-861.275), aluminio (US 4.284.527), silicio (EP-A 0 166 157) o fósforo (DE-A 36 35 710). Se prefiere el uso de un gel de sílice. Se prefieren los geles de sílice esféricos o granulares y también a los cogeles en base a sílice.

La preparación del soporte no se restringe a un procedimiento particular. Por el contrario, todos los métodos preparativos conocidos pueden utilizarse para preparar el soporte para el catalizador utilizado en el proceso de la invención.

Un aspecto importante del catalizador utilizado en el proceso de la presente invención es que se lleva a cabo una calcinación concluyente a temperaturas de 350°C a 1050°C. A efectos de la presente invención, "concluyente" significa que la calcinación se lleva a cabo en el soporte que se terminó de adular, es decir, después de la aplicación del compuesto de cromo y el compuesto de circonio al soporte, con tratamientos posteriores adicionales del catalizador calcinado, por ejemplo, no se descarta la reducción del Cr(VI) mediante CO o similar. Sin embargo, no debería descartarse la aplicación de los compuestos de circonio sólo en el horno utilizado para la calcinación, pero la adición del compuesto de circonio siempre se realiza por debajo de la temperatura de calcinación final real.

El cromo y el circonio deben aplicarse simultáneamente.

El catalizador utilizado en el proceso de la invención es obtenible mediante la aplicación de un compuesto de cromo y un compuesto de circonio mediante un disolvente orgánico polar. A efectos de la presente invención, disolventes polares son disolventes que tienen un momento dipolar permanente. Los disolventes polares preferidos por lo tanto comprenden, además de un esqueleto que contiene carbono, elementos electronegativos de los grupos 15, 16 y/o 17, en particular oxígeno, nitrógeno o cloro, sin restringirse a los mismos. El disolvente puede ser prótico o aprótico.

Un proceso preferido para preparar el catalizador utilizado en el proceso de la invención comprende los siguientes pasos

- (a) preparar un soporte inorgánico, finamente dividido y poroso.
 - (b) aplicar un compuesto de cromo al soporte,
 - (c) aplicar un compuesto de circonio al soporte, llevando a cabo los pasos b) y c) juntos,
 - (d) si corresponde, retirar el disolvente del sólido y
 - (e) calcinar el sólido a temperaturas de 350 a 950°C, preferiblemente de 400 a 900°C, en condiciones oxidativas.
- Se prefiere en particular un proceso que consiste en los pasos antemencionados.

En el paso (a) del proceso para preparar el catalizador de la invención, se prepara un soporte. Se prefieren materiales de soporte oxídico que aún puedan contener grupos hidroxilo. El óxido de metal inorgánico puede ser esférico o granular. Ejemplos de sólidos de este tipo, que son conocidos de otro modo por los expertos en la técnica,

son óxido de aluminio, dióxido de silicio (gel de sílice), dióxido de titanio o sus óxidos mezclados o cogeles, o fosfato de aluminio. Materiales de soporte adecuados adicionales pueden obtenerse mediante la modificación del área superficial de poros, por ejemplo, mediante compuestos de los elementos boro (BE-A-861.275), aluminio (US 4.284.527), silicio (EP-A 0166 157) o fósforo (DE-A 36 35 710). Se prefiere el uso de un gel de sílice. Se prefieren geles de sílice esféricos o granulares, siendo capaz los primeros de secarse por pulverización.

Los materiales de soporte preferidos son xerogeles de sílice finamente divididos que pueden prepararse, por ejemplo, como se describe en el documento DE-A 25 40 279.

Soportes ventajosos adicionales son aquellos descritos en el documento WO 97/48743. Estas son partículas de soporte de catalizadores aglomeradas, frágiles que tienen un tamaño de partícula medio de 2 μm a 250 μm y un área superficial específica de 1 m^2/g a 1000 m^2/g y se preparan mediante el secado por pulverización de partículas primarias que tienen un tamaño de partícula medio de 3 μm a 10 μm . Las partículas primarias para producir las partículas de soporte de catalizador aglomeradas se forman en base a una suspensión de partículas de óxido inorgánico molidas en seco y opcionalmente en húmedo en agua.

Pueden prepararse soportes particularmente ventajosos a partir de un hidrogel mediante los siguientes pasos

i) preparar un hidrogel;

ii) moler el hidrogel para proporcionar un hidrogel finamente particulado en el cual al menos 5% en volumen de las partículas, en base al volumen total de las partículas, tienen un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 3 \mu\text{m}$; y/o al menos 40% en volumen de las partículas, en base al volumen total de las partículas, tienen un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 12 \mu\text{m}$ y/o al menos 76% en volumen de las partículas, en base al volumen total de las partículas, tienen un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 35 \mu\text{m}$;

iii) producir una suspensión en base al hidrogel finamente particulado;

iv) secar la suspensión que comprende el hidrogel finamente particulado para proporcionar el soporte para los catalizadores.

Después del paso iii), también pueden agregarse adicionalmente xerogeles.

En el paso ii) son preferiblemente partículas de hidrogel y no partículas de xerogel o partículas de óxido. Las figuras proporcionadas para el tamaño de partícula, diámetro o tamaño de partícula medio se basan en partículas de hidrogel.

Los hidrogeles son geles que contienen agua de hidróxidos inorgánicos, preferiblemente hidróxidos en base a silicio, que están en la forma de una red tridimensional. Los xerogeles son geles de los cuales se ha retirado el agua, por ejemplo mediante intercambio de disolvente o secado, de modo que el contenido de agua del gel es menor que 40% en peso, en base al peso total del gel. El contenido de agua del hidrogel es preferiblemente al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, en base al peso total del hidrogel.

El término "hidrogel" se refiere a todos los hidrogeles que son adecuados para producir soportes, preferiblemente los hidrogeles en base a óxidos inorgánicos. El término "hidrogel" preferiblemente se refiere a hidrogeles en base a materiales de partida que contienen silicio, más preferiblemente hidrogeles en base a sílice.

La preparación de un hidrogel de sílice se lleva a cabo preferiblemente mediante precipitación ácida o básica a partir de silicato de sodio. El hidrogel se prepara preferiblemente mediante la introducción de una solución de silicato de sodio o potasio en una corriente de rotación de un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico. El hidrosol de sílice formado se pulveriza posteriormente en un medio gaseoso mediante una boquilla. El extremo de la boquilla utilizado para esto conduce, después de la solidificación del hidrosol en el medio gaseoso, a partículas de hidrogel que tienen un tamaño de partícula medio que puede variar en el rango de, por ejemplo, 1 mm a 20 mm por la selección de la boquilla. Las partículas de hidrogel tienen preferiblemente un diámetro de partícula medio en el rango de 2 mm a 10 mm, más preferiblemente en el rango de 5 mm a 6 mm. El lavado de las partículas de hidrogel puede llevarse a cabo en cualquier modo deseado, preferiblemente mediante agua débilmente amoniacal a aproximadamente 50°C - 80°C en un proceso contracorriente continuo. Las partículas de hidrogel esféricas pueden tamizarse y las fracciones que tienen un diámetro preferido pueden aislarse.

Además de pulverizar un hidrosol, pueden utilizarse de manera similar otros métodos para preparar el hidrogel que son conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, hidrogeles, preferiblemente hidrogeles de sílice, que pueden prepararse de un modo conocido en la técnica anterior, por ejemplo a partir de materiales de partida que contienen silicio tales como silicatos de metal alcalino, silicatos de alquilo y/o alcoxisilanos, pueden utilizarse de manera similar para preparar soportes adecuados.

El tamaño de partículas de hidrogel que puede utilizarse puede variar en un amplio rango, por ejemplo en un rango de unos pocos micrones a unos pocos centímetros. El tamaño de partículas de hidrogel que pueden utilizarse está preferiblemente en el rango de 1 mm a 20 mm, pero pueden utilizarse tortas de hidrogel de manera similar. Puede

ser ventajoso utilizar partículas de hidrogel que tienen un tamaño en el rango ≤ 6 mm. Estas pueden obtenerse, por ejemplo, como un producto derivado en la producción de soportes granulares.

Los hidrogeles que pueden prepararse de acuerdo con el paso i) son preferiblemente en gran medida esféricos. Los hidrogeles que pueden prepararse de acuerdo con el paso i) también tienen preferiblemente una superficie suave. Los hidrogeles de sílice que pueden prepararse de acuerdo con el paso i) tienen preferiblemente un contenido de sólidos en el rango de 10% en peso a 25% en peso, preferiblemente en la región de 17% en peso, calculado como SiO_2 .

En el paso ii), se produce preferiblemente un hidrogel finamente particulado que tiene un contenido de sólidos en el rango de $> 0\%$ en peso a $\leq 25\%$ en peso, preferiblemente de 5% en peso a 15% en peso, más preferiblemente en el rango de 8% en peso a 13% en peso, particularmente preferiblemente en el rango de 9% en peso a 12% en peso, muy particularmente preferiblemente en el rango de 10% en peso a 11% en peso, calculado como óxido. Se produce particularmente preferiblemente en el paso ii) un hidrogel de sílice finamente particulado que tiene un contenido de sólidos en el rango de $> 0\%$ en peso a $\leq 25\%$ en peso, preferiblemente de 5% en peso a 15% en peso, más preferiblemente en el rango de 8% en peso a 13% en peso, particularmente preferiblemente en el rango de 9% en peso a 12% en peso, muy particularmente preferiblemente en el rango de 10% en peso a 11% en peso, calculado como SiO_2 . El contenido de sólidos se ajusta preferiblemente mediante dilución, por ejemplo mediante la adición de agua desionizada.

El hidrogel se muele para obtener un hidrogel finamente particulado, siendo el hidrogel molido a partículas muy finas.

Las ventajas del soporte que puede prepararse a partir de las partículas de hidrogel molidas son que el soporte preferiblemente tiene una microestructura compacta. Sin ánimo de ceñirse a ninguna teoría en particular, se asume que las partículas de hidrogel pueden compactarse juntas en una mayor densidad de compactación en la formación del soporte.

Sistemas de catalizadores que comprenden soportes que pueden prepararse a partir de partículas de hidrogel que pueden producirse de acuerdo con el paso ii) de manera ventajosa pueden tener una productividad particularmente buena.

El hidrogel finamente particulado tiene una distribución preferida de los tamaños de partícula cuando al menos 75% en volumen, preferiblemente al menos 80% en volumen, más preferiblemente al menos 90% en volumen, de las partículas de hidrogel, en base al volumen total de las partículas, tienen un tamaño de partícula en el rango de > 0 μm a ≤ 35 μm , con preferencia en el rango de > 0 μm a ≤ 30 μm , con mayor preferencia en el rango de > 0 μm a ≤ 25 μm , preferiblemente en el rango de > 0 μm a ≤ 20 μm , más preferiblemente en el rango de > 0 μm a ≤ 18 μm , incluso más preferiblemente en el rango de > 0 μm a ≤ 16 μm , particularmente preferiblemente en el rango de > 0 μm a ≤ 15 μm , más particularmente preferiblemente en el rango de > 0 μm a ≤ 14 μm , muy particularmente preferiblemente en el rango de > 0 μm a ≤ 13 μm , especialmente en el rango de > 0 μm a ≤ 12 μm , más especialmente en el rango de > 0 μm a ≤ 11 μm .

El hidrogel finamente particulado tiene una distribución más preferida de los tamaños de partícula cuando al menos 75% en volumen, preferiblemente al menos 80% en volumen, más preferiblemente al menos 90% en volumen, de las partículas de hidrogel, en base al volumen total de las partículas, tienen un tamaño de partícula en el rango de $\geq 0,1$ μm a ≤ 35 μm , con preferencia en el rango de $\geq 0,1$ μm a ≤ 30 μm , con mayor preferencia en el rango de $\geq 0,1$ μm a ≤ 25 μm , preferiblemente en el rango de $\geq 0,1$ μm a ≤ 20 μm , más preferiblemente en el rango de $\geq 0,1$ μm a ≤ 18 μm , incluso más preferiblemente en el rango de $\geq 0,1$ μm a ≤ 16 μm , particularmente preferiblemente en el rango de $\geq 0,1$ μm a ≤ 15 μm , más particularmente preferiblemente en el rango de $\geq 0,1$ μm a ≤ 14 μm , muy particularmente preferiblemente en el rango de $\geq 0,1$ μm a ≤ 13 μm , especialmente en el rango de $\geq 0,1$ μm a ≤ 12 μm , más especialmente en el rango de $\geq 0,1$ μm a ≤ 11 μm .

El hidrogel finamente particulado tiene una distribución particularmente preferida de los tamaños de partícula cuando al menos 75% en volumen, preferiblemente al menos 60% en volumen, más preferiblemente al menos 90% en volumen, de las partículas de hidrogel, en base al volumen total de las partículas, tienen un tamaño de partícula en el rango de $\geq 0,2$ μm a ≤ 35 μm , con preferencia en el rango de $\geq 0,2$ μm a ≤ 30 μm , con mayor preferencia en el rango de $\geq 0,2$ μm a ≤ 25 μm , preferiblemente en el rango de $\geq 0,2$ μm a ≤ 20 μm , más preferiblemente en el rango de $\geq 0,2$ μm a ≤ 18 μm , incluso más preferiblemente en el rango de $\geq 0,2$ μm a ≤ 16 μm , particularmente preferiblemente en el rango de $\geq 0,2$ μm a ≤ 15 μm , más particularmente preferiblemente en el rango de $\geq 0,2$ μm a ≤ 14 μm , muy particularmente preferiblemente en el rango de $\geq 0,2$ μm a ≤ 13 μm , especialmente en el rango de $\geq 0,2$ μm a ≤ 12 μm , más especialmente en el rango de $\geq 0,2$ μm a ≤ 11 μm .

Los soportes que pueden producirse a partir de las partículas de hidrogel tienen una alta homogeneidad. Una alta homogeneidad del soporte puede conducir a la aplicación de un catalizador al soporte siendo capaz de llevarse a cabo de manera similar con alta homogeneidad y siendo los productos de polimerización capaces de tener pesos moleculares relativamente altos.

5

10

15

20

30

40

50

Más aun, al menos 5% en volumen de las partículas, en base al volumen total de las partículas, pueden tener un tamaño de partícula en el rango $\geq 2 \mu\text{m}$; y/o al menos 10% en volumen de las partículas, en base al volumen total de las partículas, pueden tener un tamaño de partícula en el rango $\geq 1 \mu\text{m}$.

- 5 El hidrogel puede tener un tamaño de partícula medio en el rango de $\geq 1 \mu\text{m}$ a $\leq 8 \mu\text{m}$. El hidrogel preferiblemente tiene un tamaño de partícula medio en el rango de $\geq 1,2 \mu\text{m}$ a $\leq 6 \mu\text{m}$, más preferiblemente en el rango de $\geq 1,5 \mu\text{m}$ a $\leq 5 \mu\text{m}$, particularmente preferiblemente en el rango de $\geq 2 \mu\text{m}$ a $\leq 4 \mu\text{m}$.

- 10 Los tamaños de partícula indicados se refieren a partículas de hidrogel, preferiblemente no a partículas de un gel del cual se ha retirado agua o un óxido. El tamaño de las partículas de hidrogel puede reducirse mediante el secado de un gel a un décimo del tamaño del hidrogel sin secar. El tamaño indicado de las partículas de hidrogel preferiblemente se refiere a un hidrogel del cual no se ha retirado agua hasta el punto cuando se muele. El tamaño de partícula indicado preferiblemente no se refiere a partículas que se han formado a partir de la suspensión de óxidos inorgánicos, óxido-hidróxidos y/o xerogeles en agua u otro disolvente. Los tamaños indicados de las partículas de hidrogel se refieren preferiblemente de este modo a partículas que difieren significativamente de las partículas utilizadas en la técnica anterior.

- 15 En el paso ii), preferiblemente se muele un hidrogel. Durante este paso de molienda, el hidrogel preferiblemente no contiene adiciones de óxidos y/o xerogeles. El hidrogel preferiblemente se muele humedecido y/o húmedo para formar un hidrogel finamente particulado. La molienda en húmedo se refiere a la molienda de un hidrogel que se ha secado preferiblemente al punto de la molienda y/o del cual preferiblemente no se ha retirado el agua antes de la molienda. Más aun, las condiciones de molienda se seleccionan de modo que preferiblemente no se retira agua del hidrogel durante el proceso de molienda. El hidrogel preferiblemente no se muele seco en el paso ii) y/o preferiblemente no se agrega un hidrogel, xerogel, óxido, óxido-hidróxido molido seco y/o mezclas de los mismos en el paso ii).

- 25 A los efectos de la presente invención, la expresión "óxido-hidróxidos" se refiere a compuestos que tienen un contenido de agua menor al hidrogel sin que se retire agua del compuesto a tal punto de formar el óxido correspondiente.

La molienda del hidrogel puede llevarse a cabo en un molino adecuado, por ejemplo, un molino de púas o un molino de placa de impacto; el hidrogel preferiblemente se muele húmedo en un molino de bolas con agitador. La molienda del hidrogel puede llevarse a cabo en un paso y/o en un molino o en una pluralidad de pasos y/o varios molinos. Antes que el hidrogel se muele finamente, el hidrogel puede estar pre-desmenuzado o pre-molido.

- 30 Las propiedades ventajosas del soporte para catalizadores resultan de la molienda de las partículas de hidrogel. Los soportes que pueden prepararse mediante el proceso de la invención conducen, después de la aplicación de los compuestos del catalizador, a catalizadores soportados que, en realizaciones preferidas, tienen una productividad sorprendentemente alta. Esto es particularmente sorprendente ya que de acuerdo con enseñanzas convencionales las partículas de hidrogel finamente molidas, muy pequeñas conducen a partículas de soporte que tienen una densidad de compactación muy alta, que causaría una disminución en la productividad del catalizador.

- 35 Las partículas de hidrogel finamente particuladas pueden tamizarse después de la molienda. El hidrogel finamente particulado se utiliza para producir una suspensión que comprende un hidrogel húmedo finamente particulado, preferiblemente hidrogel de sílice. La producción de una suspensión puede, por ejemplo, abarcar el ajuste de los contenidos de los sólidos, ajuste del pH, ajuste de la viscosidad, adición de hidróxidos, óxido-hidróxidos, óxidos y/o sales, aditivos y/o rellenos.

- 40 Hidróxidos, óxido-hidróxidos y/u óxidos inorgánicos adecuados para los procesos antemencionados se seleccionan, por ejemplo, del grupo que consiste en hidróxidos, óxido-hidróxidos y óxidos de silicio, aluminio, titanio, circonio y/o uno de los metales del grupo principal I y II de la Tabla Periódica y mezclas de los mismos. Hidróxidos, óxido-hidróxidos, óxidos y/o sales inorgánicos, preferiblemente los seleccionados del grupo que consiste en SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 y mezclas de los mismos se agregan preferiblemente a la suspensión en el paso iii). Se prefieren muy particularmente los hidróxidos, óxido-hidróxidos, óxidos y/o sales inorgánicos seleccionados del grupo que consiste en Al_2O_3 , AlOOH , AlPO_4 y ZrO_2 . Se prefiere también el óxido de magnesio y/o silicatos laminares. También es posible utilizar óxidos mezclados tales como silicatos de aluminio o silicatos de magnesio. Es posible agregar hidróxidos, óxidos-hidróxidos, óxidos y/o sales que se pueden preparar en el momento, pero también composiciones comercialmente disponibles. Se prefiere agregar hidróxidos inorgánicos molidos en húmedo, óxidos-hidróxidos y/u óxidos a la suspensión acuosa. También puede preverse la producción de la suspensión acuosa a producir en el paso iii) sin la adición de óxidos inorgánicos molidos secos seleccionados del grupo que consiste en SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 y mezclas de los mismos.

- 55 La proporción de hidróxidos, óxido-hidróxidos, óxidos y/o sales agregados puede variar en un amplio rango. La proporción de hidróxidos, óxido-hidróxidos, óxidos y/o sales agregados está preferiblemente en el rango de 1% en peso a 70% en peso, en base al contenido de sólidos total de la suspensión. Se prefiere agregar hidróxidos, óxido-hidróxidos, óxidos y/o sales inorgánicos en cantidades en el rango $\leq 10\%$ en peso, preferiblemente $\leq 5\%$ en peso, particularmente preferiblemente $\leq 2\%$ en peso, en base al contenido de sólidos total, a la suspensión en el paso iii). Los compuestos de aluminio pueden agregarse de manera ventajosa en mayores porciones en peso.

Se prefiere que los compuestos de aluminio, por ejemplo, AlOOH (pseudoboehmita), AlPO_4 y/o Al_2O_3 , se agreguen a la suspensión. Se prefiere agregar AlOOH en una cantidad en el rango de 1 % en peso a 30% en peso, preferiblemente en el rango de 5% en peso a 20% en peso, en base al contenido de sólidos total, a la suspensión en el paso iii). Se prefiere además agregar AlOOH en una cantidad en el rango de 3% en peso a 18% en peso, preferiblemente en el rango de 5% en peso a 15% en peso, más preferiblemente en el rango de 6% en peso a 12% en peso, particularmente preferiblemente en el rango de 6% en peso a 10% en peso, en base al contenido de sólidos total, a la suspensión.

El porcentaje en peso informado en relación con la adición de compuestos de hidróxido, en particular AlOOH , a menos que se indique de otro modo, se calcula en base al óxido, en particular Al_2O_3 , en base al contenido de sólidos total calculado como óxido.

Más aun, puede agregarse Al_2O_3 en una cantidad en el rango de 1% en peso a 30% en peso, preferiblemente en el rango de 5% en peso a 20% en peso, en base al contenido de sólidos total, a la suspensión en el paso iii). Se prefiere además agregar Al_2O_3 en una cantidad en el rango de 3% en peso a 18% en peso, preferiblemente en el rango de 5% en peso a 15% en peso, más preferiblemente en el rango de 6% en peso a 12% en peso, particularmente preferiblemente en el rango de 6% en peso a 10% en peso, en base al contenido de sólidos total, a la suspensión. Los compuestos de aluminio pueden agregarse, por ejemplo, en la forma de los productos comercialmente disponibles Pural SB, Disperal y/o Apyral, obtenibles de las compañías Sasol Ltd. y Nabaltec GmbH.

Puede agregarse AlPO_4 a la suspensión en proporciones que varían ampliamente en peso, por ejemplo en el rango de 30% en peso a 70% en peso, en base al contenido de sólidos total.

Más aun, pueden agregarse hidróxidos, óxido-hidróxidos y/u óxidos de circonio, por ejemplo hidróxido de circonio y/o ZrO_2 , a la suspensión. El hidróxido de circonio y/o ZrO_2 preferiblemente se muelen en húmedo. Puede agregarse de manera ventajosa ZrO_2 en el rango de 1% en peso a 10% en peso, preferiblemente en el rango de 2% en peso a 6% en peso, en base al contenido de sólidos total, a la suspensión.

Los hidróxidos, óxido-hidróxidos y/u óxidos que se pueden agregar agregados preferiblemente se muelen en húmedo. Más aun, los hidróxidos, óxido-hidróxidos y/u óxidos preferiblemente tienen un tamaño de partícula medio en el rango de 1 μm a 10 μm . Los hidróxidos, óxido-hidróxidos y/u óxidos pueden molerse por separado, preferiblemente en húmedo, pero también puede preverse que la suspensión que comprende el hidrogel finamente molido e hidróxidos, óxido-hidróxidos y/u óxidos se agreguen opcionalmente para ser molidos de nuevo en el paso iii), preferiblemente molidos en húmedo. La molienda de la suspensión puede repetirse varias veces.

Una suspensión acuosa se produce preferiblemente en el paso iii), pero el disolvente de la suspensión puede reemplazarse al menos en parte; por ejemplo, la suspensión acuosa puede comprender disolventes orgánicos, por ejemplo alcoholes alifáticos, preferiblemente tolueno y/o una mezcla de metanol/glicerol. El reemplazo del disolvente de la suspensión comprende preferiblemente el reemplazo de hasta 50% en volumen, en base al volumen total de la suspensión, de agua. La suspensión preferiblemente tiene un contenido de agua de al menos 50% en peso, en base al peso total de la suspensión. El secado por pulverización de las partículas del soporte se lleva a cabo, por ejemplo, preferiblemente a partir de una solución acuosa, pero puede ser ventajoso reemplazar al menos parte del disolvente antes del secado por pulverización.

El pH de la suspensión puede variar, preferiblemente el pH de la suspensión está en un rango de neutro a básico. El pH de la suspensión puede ajustarse de manera ventajosa a un valor en el rango de 8 a 11; y el pH de la suspensión después del ajuste está preferiblemente en el rango de 8 a 10. El ajuste del pH de la suspensión puede efectuarse mediante ácidos o bases adecuados; el pH de la suspensión se ajusta preferiblemente mediante NH_4OH .

La viscosidad de la suspensión en el paso iii) puede modificarse de manera ventajosa. La viscosidad de la suspensión puede aumentarse, por ejemplo, mediante la adición de compuestos de los metales alcalinotérreos, preferiblemente compuestos seleccionados del grupo que consiste en hidróxidos y óxidos de metales alcalinotérreos, por ejemplo compuestos seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio y óxido de calcio. Se prefiere agregar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y/o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en una cantidad en el rango de 1% en peso a 10% en peso, preferiblemente en el rango de 2% en peso a 4% en peso, en base al contenido de sólidos total, a la suspensión en el paso iii). La viscosidad de la suspensión es, por ejemplo, de importancia para el tamaño de partícula de las partículas de soporte que pueden producirse mediante secado por pulverización.

También puede preverse un aglutinante que ayude al proceso de formación de partículas, por ejemplo, durante el secado por pulverización y/o mejora la coherencia de las partículas a agregar. Como aglutinantes, es posible utilizar partículas particularmente finas, por ejemplo, partículas coloidales de óxidos inorgánicos. Sin embargo, auxiliares, por ejemplo, polímeros tales como derivados de celulosa, poliestireno y/o metacrilato de polimetilo, también pueden agregarse como aglutinantes. Es ventajoso agregar hidroximetilcelulosa, preferiblemente en una cantidad en el rango de 0,1% en peso a 10% en peso, particularmente preferiblemente en el rango de 1% en peso a 2% en peso, en base al contenido de sólidos total, a la suspensión en el paso iii). El contenido de sólidos de la suspensión es importante para la preparación del soporte para catalizadores. Es usual utilizar altos contenidos de sólidos en el rango de 10% en peso a 25% en peso, en base al peso total. El contenido de sólidos de la suspensión se ajusta a $\leq$

20% en peso, preferiblemente $\leq 15\%$ en peso, más preferiblemente $\leq 12\%$ en peso, particularmente preferiblemente $\leq 10^\circ\text{C}$ en peso, más particularmente preferiblemente en el rango de 5% en peso a 10% en peso, muy particularmente preferiblemente en el rango de 8% en peso a 10% en peso, en base al peso total, en el paso iii) antes del secado.

- 5 Un bajo contenido de sólidos de la suspensión conduce sorprendentemente a partículas de soporte que tienen diámetros de partícula particularmente ventajosos.

El tamaño de las partículas antes del secado pueden monitorearse de nuevo; por ejemplo, la suspensión puede filtrarse y/o tamizarse, por ejemplo a través de un tamiz de tamaño adecuado.

- 10 El orden de los pasos i) a iv) del proceso no se restringe al orden descrito, pero se prefiere que los pasos se lleven a cabo en el orden indicado.

- 15 El secado de la suspensión que comprende el hidrogel finamente particulado para proporcionar el soporte se lleva a cabo preferiblemente mediante secado por pulverización. Sin embargo, también puede preferirse que el secado se lleve a cabo mediante otros métodos, por ejemplo mediante secado térmico, secado a presión reducida y/o extracción del agua mediante un disolvente orgánico. Más aun, el secado de la suspensión que comprende el hidrogel finamente particulado también puede llevarse a cabo mediante una combinación de métodos adecuados. Más aun, por ejemplo, las partículas de soporte secadas por pulverización adicionalmente pueden secarse térmicamente. El secado de la suspensión que comprende el hidrogel finamente particulado preferiblemente puede llevarse a cabo mediante secado por pulverización.

- 20 Las partículas de soporte preferiblemente pueden producirse mediante el secado por pulverización de la suspensión que comprende el hidrogel finamente particulado. Las condiciones de secado por pulverización pueden variar dentro de límites amplios. Las propiedades de las partículas de soporte después del secado por pulverización se determinan en gran medida por las propiedades de la suspensión, de modo que los parámetros de secado por pulverización individuales son en gran medida no críticos para las propiedades del soporte. El ajuste de los parámetros de secado por pulverización para lograr las propiedades deseadas de las partículas de soporte, por ejemplo, temperatura, cantidad de gas, una temperatura de entrada y salida de gas y/o contenido de humedad inicial y final, son conocidos para los expertos en la técnica y se seleccionan de acuerdo con las propiedades del aparato.

- 25 Las partículas de soporte que pueden producirse preferiblemente mediante secado por pulverización tienen en general una forma esferoidal, es decir, similar a una esfera. El tamaño de partícula medio deseado de los soportes después del secado por pulverización puede variar dentro de un rango amplio y puede ajustarse de manera apropiada al uso de los soportes. El tamaño de partícula medio de los soportes puede ajustarse de este modo, por ejemplo, para adecuarse a varios procesos de polimerización.

- 30 Las partículas de soporte que pueden producirse preferiblemente mediante secado por pulverización tienen un tamaño de partícula medio en el rango de $1\ \mu\text{m}$ a $350\ \mu\text{m}$, preferiblemente en el rango de $30\ \mu\text{m}$ a $150\ \mu\text{m}$ y particularmente preferiblemente en el rango de $40\ \mu\text{m}$ a $100\ \mu\text{m}$. Las partículas de soporte que pueden producirse preferiblemente mediante secado por pulverización particularmente preferiblemente tienen un tamaño de partícula medio en el rango de $30\ \mu\text{m}$ a $90\ \mu\text{m}$, más preferiblemente en el rango de $40\ \mu\text{m}$ a $70\ \mu\text{m}$, especialmente en el rango de $40\ \mu\text{m}$ a $50\ \mu\text{m}$ y muy particularmente preferiblemente en el rango de $40\ \mu\text{m}$ a $55\ \mu\text{m}$.

- 35 Se prefiere particularmente que 70% en volumen a 90% en volumen de las partículas de soporte, preferiblemente 80% en volumen de las partículas, en base al volumen total de las partículas, tengan un tamaño de partícula medio en el rango de $\geq 40\ \mu\text{m}$ a $\leq 90\ \mu\text{m}$.

- 40 Las partículas de soporte que pueden utilizarse preferiblemente para la polimerización en los procesos de polimerización en suspensión pueden tener preferiblemente tamaños de partícula medios hasta $350\ \mu\text{m}$; tienen preferiblemente un tamaño de partícula medio en el rango de $30\ \mu\text{m}$ a $150\ \mu\text{m}$. Las partículas de soporte que pueden utilizarse preferiblemente para la polimerización en procesos de lecho fluidizado en fase gaseosa tienen un tamaño de partícula medio en el rango de $30\ \mu\text{m}$ a $120\ \mu\text{m}$. Las partículas de soporte que pueden utilizarse preferiblemente para la polimerización en procesos de suspensión preferiblemente tienen un tamaño de partícula medio en el rango de $30\ \mu\text{m}$ a $300\ \mu\text{m}$. Las partículas de soporte que pueden utilizarse preferiblemente para la polimerización en procesos de bucle preferiblemente tienen un tamaño de partícula medio en el rango de $30\ \mu\text{m}$ a $150\ \mu\text{m}$. Las partículas de soporte que pueden utilizarse, por ejemplo, para la polimerización en reactores de lecho fijo tiene de manera ventajosa tamaños de partícula medios de $\leq 100\ \mu\text{m}$, preferiblemente $\geq 300\ \mu\text{m}$, más preferiblemente en el rango de $1\ \text{mm}$ a $10\ \text{mm}$, particularmente preferiblemente en el rango de $2\ \text{mm}$ a $8\ \text{mm}$ e incluso más preferiblemente en el rango de $2,5\ \text{mm}$ a $5,5\ \text{mm}$.

- 45 Se prefiere que de 10% en volumen a 90% en volumen de las partículas de soporte que pueden producirse en el paso iv), en base al volumen total de las partículas, tengan un tamaño de partícula en el rango de $\geq 40\ \mu\text{m}$ a $\leq 120\ \mu\text{m}$; se prefiere que de 30% en volumen a 80% en volumen de las partículas, en base al volumen total de las partículas, tengan un tamaño de partícula en el rango de $\geq 30\ \mu\text{m}$ a $\leq 70\ \mu\text{m}$. Se prefiere que los tamaños de partícula de las partículas de soporte estén en el rango de $\geq 30\ \mu\text{m}$ a $\leq 70\ \mu\text{m}$.

Las partículas de soporte que pueden producirse en el paso iv) tienen preferiblemente una distribución de los tamaños de partícula, en particular del rendimiento de la torre de pulverización, en la cual $\geq 90\%$ en volumen, en base al volumen total de las partículas, está compuesto por partículas que tienen un tamaño en el rango de $\geq 16 \mu\text{m}$ a $\leq 500 \mu\text{m}$, $\geq 75\%$ en volumen de las partículas está compuesto por partículas que tienen un tamaño en el rango de $\geq 32 \mu\text{m}$ a $\leq 200 \mu\text{m}$ y $\geq 30\%$ en volumen de las partículas está compuesto por partículas que tienen un tamaño en el rango de $\leq 48 \mu\text{m}$ a $\leq 150 \mu\text{m}$.

Las partículas de soporte después del secado, en particular después del secado por pulverización, tienen particularmente de manera ventajosa un bajo contenido de finos. A los efectos de la presente invención, el contenido de finos de las partículas de soporte es la proporción de partículas de soporte que tienen un tamaño de partícula de menos de $25 \mu\text{m}$, preferiblemente de menos de $22 \mu\text{m}$, particularmente preferiblemente de menos de $20,2 \mu\text{m}$. Es ventajoso que menos de 5% en volumen de las partículas después del secado, en base al volumen total de las partículas, tengan un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 25 \mu\text{m}$, preferiblemente en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 22 \mu\text{m}$, particularmente preferiblemente en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 20,2 \mu\text{m}$. Se prefiere que menos de 3% en volumen, particularmente preferiblemente menos de 2% en volumen, de las partículas, en base al volumen total de las partículas, tengan un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 25 \mu\text{m}$, preferiblemente en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 22 \mu\text{m}$, particularmente preferiblemente en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 20,2 \mu\text{m}$. Se prefiere que menos de 5% en volumen, preferiblemente menos de 2% en volumen, de las partículas, en base al volumen total de las partículas, tengan un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 10 \mu\text{m}$.

Más aun, se prefiere que menos de 30% en volumen, preferiblemente menos de 20% en volumen, particularmente preferiblemente menos de 15% en volumen, muy particularmente preferiblemente menos de 10% en volumen, de las partículas, en base al volumen total de las partículas, tengan un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 35 \mu\text{m}$, preferiblemente en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 32 \mu\text{m}$.

Un alto contenido de finos en las partículas de soporte conduce posteriormente a una proporción de polvo de finos en los polímeros producidos utilizando estos soportes. Por lo tanto, una gran ventaja de estos soportes descritos resulta de las partículas del soporte que tienen un bajo contenido de finos, en particular después del secado por pulverización.

Las partículas de soporte preparadas mediante este proceso tienen un volumen de poro que está preferiblemente en el rango de menos de $1,6 \text{ ml/g}$, más preferiblemente en el rango de menos de $1,2 \text{ ml/g}$, particularmente preferiblemente en el rango de $0,8 \text{ ml/g}$ a $1,25 \text{ ml/g}$.

Las partículas de soporte preparadas tienen un diámetro de poro que está preferiblemente en el rango de menos de $200 \text{ \AA}$, más preferiblemente en el rango de menos de $150 \text{ \AA}$, particularmente preferiblemente en el rango de $50 \text{ \AA}$ a $130 \text{ \AA}$.

Los catalizadores en base a soportes granulares tienen frecuentemente una productividad más baja en comparación con soportes secados por pulverización. Más aun, los soportes granulares a menudo tienen una mayor resistencia que los soportes secados por pulverización. La ventaja sorprendente de los soportes preparados por este proceso en comparación con soportes granulares es que presentan, en realizaciones particularmente preferidas, una actividad catalítica más alta que los soportes granulares a una resistencia comparable.

El área superficial del soporte inorgánico puede variar de manera similar en un amplio rango mediante el proceso de secado, en particular el proceso de secado por pulverización. Se prefiere producir partículas del soporte inorgánico, en particular un producto de una torre de pulverización, que tengan un área superficial en el rango de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente en el rango de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ a $700 \text{ m}^2/\text{g}$ y particularmente preferiblemente en el rango de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ a $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Los soportes que pueden utilizarse para la polimerización preferiblemente tienen un área superficial en el rango de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ a $500 \text{ m}^2/\text{g}$. El área superficial específica de las partículas de soporte es el área superficial de las partículas de soporte determinada mediante la absorción de nitrógeno de acuerdo con la técnica BET.

La densidad aparente de los soportes inorgánicos para catalizadores está preferiblemente en el rango de 250 g/l a 1200 g/l , siendo la densidad aparente capaz de variar en función del contenido de agua del soporte. La densidad aparente de partículas de soporte que contienen agua está preferiblemente en el rango de 500 g/l a 1000 g/l , más preferiblemente en el rango de 600 g/l a 950 g/l y particularmente preferiblemente en el rango de 650 g/l a 900 g/l . En el caso de soportes que contienen muy poco o nada de agua, la densidad aparente es preferiblemente de 250 g/l a 600 g/l .

El soporte se prepara preferiblemente en base a un hidrogel de sílice. El soporte, por lo tanto, comprende preferiblemente una alta proporción de SiO_2 . Se prefiere que el contenido de silicio del soporte esté en el rango $\geq 10\%$ en peso, preferiblemente en el rango $\geq 15\%$ en peso, más preferiblemente en el rango $\geq 20\%$ en peso, particularmente preferiblemente en el rango $\geq 25\%$ en peso, más particularmente preferiblemente en el rango $\geq 30\%$ en peso, especialmente en el rango $\geq 40\%$ en peso, muy particularmente preferiblemente en el rango $\geq 50\%$ en peso, en base al peso total del soporte.

Puede agregarse aluminio a la suspensión en base al hidrogel finamente particulado, preferiblemente hidrogel de sílice, preferiblemente en la forma de compuestos seleccionados del grupo que consiste en Al_2O_3 , AlPO_4 y AlOOH .

Se prefiere que el contenido de aluminio del soporte esté en el rango $\geq 5\%$ en peso, preferiblemente en el rango $\geq 10\%$ en peso, más preferiblemente en el rango $\geq 15\%$ en peso, más preferiblemente en el rango $\geq 20\%$ en peso, particularmente preferiblemente en el rango $\geq 25\%$ en peso, incluso más particularmente preferiblemente en el rango $\geq 30\%$ en peso, especialmente en el rango $\geq 40\%$ en peso, muy particularmente preferiblemente en el rango $\geq 50\%$ en peso, en base al peso total del soporte.

Más aun, pueden agregarse compuestos de circonio a la suspensión en base al hidrogel finamente particulado, preferiblemente hidrogel de sílice, preferiblemente en la forma de compuestos seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de circonio, óxido-hidróxido de circonio, ZrO_2 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$ y $\text{Zr}(\text{OOCR})_4$, donde R se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, vinilo, alilo, bencilo y fenilo. Se prefiere que el contenido de circonio del soporte esté en el rango de $\geq 0,1\%$ en peso a $\leq 10\%$ en peso, preferiblemente en el rango de $\geq 0,5\%$ en peso a $\leq 5\%$ en peso, más preferiblemente en el rango de $\geq 1\%$ en peso a $\leq 4\%$ en peso, particularmente preferiblemente en el rango de $\geq 2\%$ en peso a $\leq 3\%$ en peso, en base al peso total del soporte.

Más aun, puede agregarse titanio a la suspensión en base al hidrogel finamente particulado, preferiblemente hidrogel de sílice, preferiblemente en la forma de compuestos seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de titanio, óxido-hidróxido de titanio, TiO_2 , $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ y $\text{Ti}(\text{OOCR})_4$, donde R se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, vinilo, alilo, bencilo y fenilo. Se prefiere que el contenido de titanio del soporte esté en el rango de $\geq 0,1\%$ en peso a $\leq 10\%$ en peso, preferiblemente en el rango de $\geq 0,5\%$ en peso a $\leq 5\%$ en peso, más preferiblemente en el rango de $\geq 1\%$ en peso a $\leq 4\%$ en peso, particularmente preferiblemente en el rango de $\geq 2\%$ en peso a $\leq 3\%$ en peso, en base al peso total del soporte.

Se conocen y están disponibles comercialmente materiales de soporte adecuados adicionales.

El material de soporte también puede modificarse parcialmente o completamente antes de su uso en el proceso. El material de soporte puede tratarse, por ejemplo, en condiciones de oxidación o de no oxidación a temperaturas de 200 a 1000°C, si es adecuado, en presencia de agentes de fluoración tales como hexafluorosilicato de amonio. De este modo, es posible, entre otras cosas, variar el contenido de agua y/o el contenido del grupo OH. El material de soporte se seca preferiblemente de 100 a 200°C a presión reducida de 1 a 10 horas antes de ser utilizado.

Los pasos (b) y (c) del proceso para preparar el catalizador utilizado en el proceso de la invención se llevan a cabo simultáneamente.

Se prefiere utilizar compuestos de cromo que tienen una valencia de menos de seis, particularmente preferiblemente compuestos de Cr(III). Los compuestos de este tipo incluyen, por ejemplo, hidróxido de cromo y sales solubles de cromo trivalente con un ácido orgánico o inorgánico, por ejemplo, acetatos, oxalatos, sulfatos o nitratos. Se prefieren particularmente sales de aquellos ácidos que durante la activación se convierten esencialmente en cromo (VI) sin dejar un residuo, por ejemplo, nonahidrato de nitrato de cromo (III). Más aun, pueden utilizarse de manera similar compuestos quelantes de cromo, por ejemplo derivados de cromo de β -dicetonas, β -cetoaldehídos o β -dialdehídos y/o complejos de cromo, por ejemplo acetilacetato de cromo (III) o hexacarbonilo de cromo, o compuestos organometálicos de cromo, por ejemplo bis(ciclopentadienil)cromo(II), ésteres crómicos(VI) orgánicos o bis(areno)cromo(0).

Se prefiere utilizar compuestos de circonio de la fórmula general $\text{Zr}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$, donde R es preferiblemente un compuesto de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en grupos alquilo sustituidos o no sustituidos tales como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, vinilo, alilo, bencilo, fenilo; X es preferiblemente un átomo de halógeno, un grupo carboalcoxi, un grupo carboxilo, un alquenato de acilo o un compuesto de hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y n es un número entero de 0 a 4. Compuestos de circonio preferidos se seleccionan del grupo que consiste en ZrCl_4 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, ZrOSO_4 , ZrOCl_2 , $\text{Zr}(\text{OR})_4$, acetato de circonio, etilhexanoato de circonio, pentanedionato de circonio, acetilacetato de circonio y/o oxalatos de circonio tales como $\text{M}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$, $(\text{NH}_4)_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$, donde M es un metal alcalino o amonio. Se prefiere particularmente el propóxido de circonio(IV).

Disolventes adecuados incluyen todos los disolventes polares orgánicos. Se prefieren particularmente los disolventes próticos orgánicos. Los disolventes orgánicos son preferiblemente líquidos orgánicos saturados, no saturados o aromáticos que contienen heteroátomos de los grupos 15, 16 y 17.

A efectos de la presente invención, un medio prótico es un disolvente o mezcla de disolventes que comprende de 1 a 100% en peso, preferiblemente de 50 a 100% en peso y particularmente preferiblemente 100% en peso, de un disolvente prótico o una mezcla de disolventes próticos y de 99 a 0% en peso, preferiblemente de 50 a 0% en peso y particularmente preferiblemente 0% en peso, de un disolvente aprótico o una mezcla de disolventes apróticos, en cada caso en base al medio prótico.

Disolventes orgánicos próticos son, por ejemplo, alcoholes $\text{R}^1\text{-OH}$, amina $\text{NR}^1_{2-x}\text{H}_{x+1}$, ácidos carboxílicos $\text{C}_1\text{-C}_5$, preferiblemente alcoholes $\text{R}^1\text{-OH}$, donde los radicales R^1 son cada uno, independientemente uno del otro, alquilo $\text{C}_1\text{-}$

C₂₀, alqueniilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo o SiR²₃, los radicales R² son cada uno, independientemente uno del otro, alquilo C₁-C₂₀, alqueniilo C₂-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, alquilarilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo y 6-20 átomos de carbono en la parte arilo y x es 1 o 2. Posibles radicales R¹ o R² son, por ejemplo, los siguientes: alquilo C₁-C₂₀ que puede ser lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo o n-dodecilo, cicloalquilo de 5 a 7 miembros que pueden a su vez contener un grupo arilo C₆-C₁₀ como sustituyente, por ejemplo ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano o ciclododecano, alqueniilo C₂-C₂₀ que puede ser lineal, cíclico o ramificado y en el cual el enlace doble puede ser interno o terminal, por ejemplo vinilo, 1-alilo, 2-alilo, 3-alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo o ciclooctadienilo, arilo C₆-C₂₀ que puede contener grupos alquilo adicionales como sustituyentes, por ejemplo fenilo, naftilo, bifenilo, antrano, o-, m-, p-metilfenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 2,6-dimetilfenilo, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- o 3,4,5-trimetilfenilo, o aralquilo que pueden contener grupos alquilo adicionales como sustituyentes, por ejemplo bencilo, o-, m-, p-metilbencilo, 1- o 2-etilfenilo, donde los dos R¹ o los dos R² pueden en cada caso también estar unidos para formar un anillo de 5 o 6 miembros y los radicales orgánicos R¹ y R² también pueden sustituirse por halógenos tales como flúor, cloro o bromo. Ácidos carboxílicos preferidos son ácido carboxílico C₁-C₃ tal como ácido fórmico o ácido acético. Alcoholes preferidos R¹-OH son metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, 2,2-dimetiletanol o 2,2-dimetilpropanol, en particular metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol o 2-etilhexanol. El contenido de agua del medio prótico es preferiblemente de menos de 20% en peso.

Disolventes orgánicos apróticos son, por ejemplo, cetonas, éteres, ésteres y nitrilos, sin restringirse a los mismos.

La solución homogénea que comprende el compuesto de cromo y el compuesto de los elementos adicionales se agrega preferiblemente al soporte, pero el soporte también puede suspenderse en una solución que comprende el compuesto de cromo apropiado y los constituyentes líquidos de la mezcla de reacción pueden evaporarse con mezclado continuo, preferiblemente homogéneo.

La aplicación de un compuesto de cromo se lleva a cabo preferiblemente de una resistencia de 0,05% en peso a una resistencia de 15% en peso de una solución de un compuesto de cromo que se convierte en condiciones de activación en óxido de cromo(VI) en un alcohol C₁-C₄, conteniendo el disolvente respectivo preferiblemente no más de 5% en peso de agua. También es posible la carga del soporte sin el uso de disolventes, por ejemplo mediante mezclado mecánico.

El compuesto de cromo está presente en una concentración de generalmente de 0,05 a 20% en peso, preferiblemente de 0,1 a 15% en peso y particularmente preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, en base al disolvente. El compuesto de circonio está presente en una concentración de generalmente de 0,05 a 30% en peso, preferiblemente de 0,1 a 20% en peso y particularmente preferiblemente de 0,5 a 15% en peso, en base al disolvente.

La cantidad de solución utilizada durante la adulteración en los pasos (b), (c) o (b2) es preferiblemente más pequeña que el volumen de poro del soporte.

Los pasos de reacción (b) y (c) pueden llevarse a cabo independientemente uno del otro a temperaturas de 0 a 150°C. Por razones de costos, se prefiere la temperatura ambiente en ambos casos. Para mejorar la capacidad del disolvente, también puede preferirse una temperatura levemente elevada de hasta 60°C.

Después de la aplicación del compuesto de cromo y el compuesto de circonio, que de aquí en adelante se denominará adulteración básica, el soporte está en gran medida libre de disolvente, preferiblemente a temperaturas de 20 a 150°C y presiones de 10 mbar a 1mbar, si esto es necesario para la calcinación posterior (paso opcional d). Esto puede llevarse a cabo, si corresponde, a presión reducida y/o temperatura elevada. El precatalizador obtenido de este modo puede secarse completamente o puede tener un cierto contenido de humedad residual. Los constituyentes volátiles aún presentes preferiblemente constituyen no más del 20% en peso, en particular no más del 10% en peso, del precatalizador que contiene cromo no activado.

El precatalizador obtenido del paso de reacción (b) o (c) puede inmediatamente estar sujeto al paso (e) o de otro modo puede calcinarse de antemano en un paso intermedio adicional en una atmósfera de gas inerte libre de agua a temperaturas por encima de 280°C. La calcinación se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 280 a 800°C en un lecho fluidizado durante 10 a 1000 minutos.

La calcinación concluyente (paso e) del soporte adulterado, denominado de aquí en adelante precatalizador, se lleva a cabo a temperaturas de 350 a 1050°C, preferiblemente de 400 a 950°C. A los efectos de la presente invención, la calcinación es la activación térmica del catalizador en una atmósfera oxidante, con el compuesto de cromo aplicado convirtiéndose en el estado hexavalente, es decir, activado, si este aún no es el caso. La elección de la temperatura de calcinación se determina mediante las propiedades del polímero a preparar y la actividad del catalizador. El límite superior se impone mediante la sinterización del soporte y el límite inferior se impone mediante la actividad del catalizador cuando se vuelve demasiado baja. La calcinación se lleva a cabo preferiblemente a al menos 20-100°C por debajo de la temperatura de sinterización. La influencia de las condiciones de calcinación en el catalizador es

- conocida en principio y se describen, por ejemplo, en *Advances in Catalysis*, Vol. 33, página 48 y siguientes. La calcinación preferiblemente se realiza en una atmósfera que contiene oxígeno. El intermediario obtenido del paso (c) o (c2) o (d) preferiblemente se activa directamente en el lecho fluidizado mediante el reemplazo del gas inerte por un gas que contiene oxígeno y mediante el aumento de la temperatura hasta la temperatura de activación. Se calienta preferiblemente a la temperatura de calcinación apropiada en una corriente de gas libre de agua que comprende más de 10% en volumen de oxígeno durante 10 a 1000 minutos, en particular de 150 a 750 minutos, y luego se enfría hasta la temperatura ambiente, resultando en el catalizador Phillips para utilizarlo de acuerdo con la invención.
- La activación puede llevarse a cabo en un lecho fluidizado y/o en un lecho estacionario. Se prefiere a llevar a cabo una activación térmica en reactores de lecho fluidizado.
- Los precatalizadores también pueden adulterarse con flúor. La adulteración con flúor puede llevarse a cabo durante la preparación del soporte, la aplicación de los compuestos del metal de transición (adulteración básica) o durante la activación. En una realización preferida de la preparación del catalizador soportado, un agente de fluoración forma una solución junto con los compuestos de cromo y circonio deseados en el paso (b) o (c) y esta solución se aplica al soporte.
- En una realización preferida adicional, la adulteración con flúor se lleva a cabo después de la adulteración básica durante el paso de calcinación (e) del proceso para preparar el catalizador de la invención. La adulteración con flúor es particularmente preferiblemente llevada a cabo con la activación a temperaturas en el rango de 350°C a 1050°C en aire. Un aparato adecuado a estos efectos es, por ejemplo, un activador de lecho fluidizado.
- Los agentes de fluoración se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (hexafluorosilicato de amonio, abreviado ASF), NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$, NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_3\text{PF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ y $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$. Se prefiere utilizar agentes de fluoración seleccionados del grupo que consiste en $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4BF_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$, NHAHF_2 , $(\text{NH}_4)_3\text{PF}_6$. Se prefiere en particular utilizar $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.
- El agente de fluoración se utiliza generalmente en una cantidad en el rango de 0,3% en peso a 10% en peso, preferiblemente en el rango de 0,5% en peso a 8% en peso, particularmente preferiblemente en el rango de 0,5% en peso a 5% en peso, muy particularmente preferiblemente en el rango de 0,5% en peso a 3% en peso, en base a la masa total del catalizador utilizado. Se prefiere utilizar de 1% en peso a 2,5% en peso, en base a la masa total del catalizador utilizado. Las propiedades de los polímeros preparados pueden variar en función de la cantidad de flúor en el catalizador.
- La fluoración del sistema de catalizadores puede conducir de manera ventajosa a una distribución de la masa molar más estrecha de los polímeros obtenibles mediante una polimerización que en el caso de una polimerización mediante un catalizador no fluorado.
- Después de la calcinación, el precatalizador puede reducirse, si corresponde, por ejemplo mediante la reducción de gases tales como CO o hidrógeno, preferiblemente de 350 a 950°C, para obtener las especies catalíticamente activas reales. Sin embargo, la reducción también puede llevarse a cabo sólo durante la polimerización mediante agentes reductores presentes en el reactor, por ejemplo, etileno, metales alcalinos y similares.
- Se prefiere en particular aplicar el compuesto de cromo y el compuesto de circonio simultáneamente. A estos efectos, se prepara una solución necesariamente homogénea de un compuesto de cromo y un compuesto de circonio en el paso (b2) y se pone en contacto con el soporte en el paso (c2). El compuesto de cromo y el compuesto de circonio pueden ponerse en contacto con el disolvente en cualquier orden, simultáneamente o como una mezcla premezclada. El compuesto de cromo y el compuesto de circonio se mezclan preferiblemente por separado, en cualquier orden, con el disolvente. El tiempo de reacción está generalmente en el rango de 10 segundos a 24 horas, preferiblemente de 1 minuto a 10 horas y particularmente preferiblemente de 10 minutos a 5 horas, antes de que se ponga en contacto con el material de soporte.
- La adulteración simultánea del cromo y circonio de una solución homogénea alcanza una distribución particularmente homogénea de cromo y circonio en el soporte. Sin ánimo de ceñirse a esta hipótesis, la formación de agrupamientos mezclados de circonio y cromo podrían ser la responsable de las propiedades ventajosas del catalizador, ya que se observó un cambio repentino en el color de la solución.
- Un proceso particularmente ventajoso para preparar el catalizador utilizado en el proceso de la invención comprende de este modo los siguientes pasos
- (a) preparar un soporte inorgánico, finamente dividido y poroso,
 - (b2) preparar una solución homogénea que comprende un compuesto de cromo y compuesto de circonio orgánico o inorgánico en un disolvente polar prótico o aprótico,
 - (c2) poner la solución de (b2) en contacto con un soporte inorgánico finamente dividido,
 - (d) si corresponde, retirar el disolvente del sólido y
 - (e) calcinar el sólido a temperaturas de 350 a 1050°C, preferiblemente de 400 a 950°C, en condiciones oxidativas.
- Se prefiere en particular un proceso que consiste en los pasos antemencionados.

En principio, pueden utilizarse en el paso b2) todos los compuestos de cromo y compuestos de circonio que son suficientemente solubles en el disolvente elegido para formar una solución homogénea y son inertes con respecto al disolvente.

- 5 También es ventajoso para que no se lleve a cabo más calcinación del precursor del catalizador además del paso (e) durante el proceso de preparación, en particular entre los pasos (b) y (c).

El proceso de la invención puede ser un proceso de polimerización catalítico conocido tal como los procesos de polimerización en suspensión, procesos de polimerización de solución y/o procesos de polimerización en fase gaseosa. Reactores adecuados son, por ejemplo, reactores agitados de operación continua, reactores en bucle, reactores de lecho fluidizado o reactores de lecho en polvo agitados horizontalmente o verticalmente, reactores tubulares o autoclaves. Por supuesto, la reacción también puede llevarse a cabo en una pluralidad de reactores conectados en serie. El tiempo de reacción depende críticamente de las condiciones de reacción seleccionadas en cada caso. El mismo está generalmente en el rango de 0,2 horas a 20 horas, principalmente en el rango de 0,5 horas a 10 horas. Rangos de presión y temperatura ventajosos para las reacciones de polimerización pueden variar en rangos amplios y están preferiblemente en el rango de -20°C a 300°C y/o en el rango de 1 bar a 4000 bar, dependiendo del método de polimerización.

Se prefiere llevar a cabo la polimerización en un reactor que contiene un lecho fluidizado o suspensión de un polímero finamente particulado a una presión de 0,5 a 6 MPa y una temperatura de 30 a 150°C.

En procesos de polimerización de solución, la temperatura está preferiblemente en el rango de 110°C a 250°C, más preferiblemente en el rango de 120°C a 160°C. En procesos de polimerización de solución, la presión está preferiblemente en el rango hasta 150 bar. En polimerizaciones en suspensión, la suspensión se lleva a cabo generalmente en un medio de suspensión, preferiblemente en un alcano. Las temperaturas de polimerización en los procesos de polimerización en suspensión están preferiblemente en el rango de 50°C a 180°C, más preferiblemente en el rango de 65°C a 120°C, y la presión está preferiblemente en el rango de 5 bar a 100 bar. El orden de adición de los compuestos en la polimerización no es generalmente crítico. Es posible que un monómero se coloque inicialmente en el recipiente de polimerización y el catalizador se agregue posteriormente, o que el sistema de catalizador se cargue inicialmente junto con el disolvente y el monómero se agregue posteriormente.

Pueden agregarse opcionalmente antiestáticos a la polimerización. Antiestáticos preferidos son, por ejemplo, ZnO y/o MgO, siendo estos antiestáticos preferiblemente capaces de ser utilizados en cantidades en el rango de 0,1% en peso a 5% en peso, en base a la cantidad total de la mezcla de catalizadores. El contenido de agua de ZnO o MgO es preferiblemente menor que 0,5% en peso, más preferiblemente menor que 0,3% en peso, en base a la masa total respectiva. Un ejemplo de un producto comercial que puede utilizarse es Stadls 450, obtenido de Dupont. Los antiestáticos que pueden utilizarse se conocen, por ejemplo, a partir de los documentos EP 22 93 68, US 5026795 y US 4182810.

La polimerización puede llevarse a cabo por lotes, por ejemplo, en autoclaves con agitación, o de manera continua, por ejemplo en reactores tubulares, preferiblemente en reactores en bucle, en particular mediante el proceso Philips PF como se describe en los documentos US-A 3 242 150 y US-A3 248 179. También pueden utilizarse procesos semicontinuos en los cuales se produce primero una mezcla de todos los componentes y se agregan monómeros y mezclas de monómeros adicionales durante la polimerización.

La polimerización y/o copolimerización se llevan a cabo particularmente preferiblemente como un proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa y/o proceso en suspensión. La polimerización en fase gaseosa también puede llevarse a cabo en el modo condensado, supercondensado o supercrítico. Si se desea, procesos de polimerización diferentes o idénticos también pueden conectarse en serie de modo de formar una cascada de polimerización. Más aun, puede utilizarse un aditivo tal como hidrógeno en los procesos de polimerización para regular las propiedades del polímero. Si se desea, puede utilizarse hidrógeno como regulador del peso molecular.

En general, pueden utilizarse catalizadores soportados que tienen tamaños de partícula en el rango de 1 µm a 400 µm, preferiblemente en el rango de 40 µm a 200 µm, mientras que en reactores de lecho fijo se prefiere utilizar catalizadores soportados que tengan tamaños de partícula en el rango de 0,5 mm a 10 mm.

La polimerización y/o copolimerización en un proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa se lleva a cabo preferiblemente utilizando catalizadores soportados que tienen un tamaño de partícula medio de las partículas de catalizador en el rango de 30 µm a 300 µm, preferiblemente en el rango de 40 µm a 100 µm, particularmente preferiblemente en el rango de 40 µm a 80 µm.

La polimerización y/o copolimerización en un proceso en suspensión se lleva a cabo preferiblemente utilizando catalizadores soportados que tienen un tamaño de partícula medio de las partículas de catalizador en el rango de 30 µm a 350 µm, preferiblemente en el rango de 40 µm a 100 µm.

En una polimerización y/o copolimerización de acuerdo con la presente invención, el rendimiento del polímero que tiene un tamaño de partícula en el rango de > 0 µm a ≤ 125 µm está, en realizaciones particulares, de manera

ventajosa en el rango de menos de 5% en volumen, preferiblemente en el rango de menos de 2% en volumen, particularmente preferiblemente en el rango de menos de 1% en volumen, en base al rendimiento total.

En un proceso de polimerización y/o copolimerización de acuerdo con la presente invención llevado a cabo en un proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa, el rendimiento del polímero que tiene un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 125 \mu\text{m}$ está, en realizaciones particulares, de manera ventajosa en el rango de menos de 5% en volumen, preferiblemente en el rango de menos de 2% en volumen, particularmente preferiblemente en el rango de menos de 1% en volumen, en base al volumen total del rendimiento. En un proceso de polimerización y/o copolimerización de acuerdo con la presente invención llevado a cabo en suspensión, el rendimiento del polímero que tiene un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 125 \mu\text{m}$ también puede estar preferiblemente en el rango de menos de 5% en volumen, preferiblemente en el rango de menos de 2% en volumen, particularmente preferiblemente en el rango de menos de 1% en volumen, en base al volumen total del rendimiento.

Más aun, en una polimerización y/o copolimerización de acuerdo con la invención, el rendimiento del polímero que tiene un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 250 \mu\text{m}$ está, en realizaciones preferidas, de manera ventajosa en el rango de menos de 12% en volumen, preferiblemente en el rango de menos de 10% en volumen, más preferiblemente en el rango de menos de 8% en volumen, particularmente preferiblemente en el rango de menos de 6% en volumen y muy particularmente preferiblemente en el rango de menos de 5% en volumen, en base al volumen total del rendimiento.

En una polimerización y/o copolimerización, en particular de 1-alqueno, en un proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa de acuerdo con la invención, el rendimiento del polímero que tiene un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 250 \mu\text{m}$ puede estar de manera ventajosa en el rango de menos de 12% en volumen, preferiblemente en el rango de menos de 10% en volumen, más preferiblemente en el rango de menos de 8% en volumen, particularmente preferiblemente en el rango de menos de 6% en volumen y muy particularmente preferiblemente en el rango de menos de 5% en volumen, en base al volumen total del rendimiento. En una polimerización y/o copolimerización de acuerdo con la invención llevada a cabo en suspensión, el rendimiento del polímero que tiene un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu\text{m}$ a $\leq 250 \mu\text{m}$ también puede estar preferiblemente en el rango de menos de 12% en volumen, más preferiblemente en el rango de menos de 10% en volumen, con preferencia adicional en el rango de menos de 8% en volumen, particularmente preferiblemente en el rango de menos de 6% en volumen y muy particularmente preferiblemente en el rango de menos de 5% en volumen, en base al volumen total del rendimiento.

Los rendimientos muy bajos de polvo fino que pueden alcanzarse en los procesos de polimerización de la invención son una ventaja particular de la presente invención. Un bajo rendimiento de polímero en polvo fino puede conducir a un producto de polimerización que tiene propiedades mejoradas, por ejemplo un grado de película mejorada y/o frecuencia más baja de motas en las películas del polímero. Un rendimiento más bajo de polímero en polvo fino también puede conducir a una manejabilidad significativamente mejor del proceso de polimerización. Un rendimiento más bajo del polímero en polvo fino puede conducir de manera ventajosa a la prevención de o al menos una reducción significativa en la formación de bultos, depósitos en la paredes y aglomerados en el reactor que, particularmente en procesos de fase gaseosa, bloquean las líneas de rendimiento y pueden conducir al cierre y la limpieza de la planta.

Con el proceso de la invención es posible producir polímeros y/o copolímeros, en particular aquellos que pueden prepararse a partir de 1-alqueno, que tienen una alta densidad aparente y pequeñas porciones de material fino y/o muy fino.

Como resultado del uso del proceso de la invención, es posible y se prefiere producir un polímero en polvo que tenga una densidad aparente de al menos 460 kg/m^3 , preferiblemente al menos 470 kg/m^3 , en un reactor de polimerización en suspensión o reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa.

Una gran ventaja adicional de realizaciones particularmente preferidas del proceso de la invención es una actividad y productividad sorprendentemente alta de los catalizadores soportados en la polimerización y copolimerización de olefinas.

En realizaciones preferidas, la productividad de los catalizadores en la polimerización y/o copolimerización de olefinas está en el rango de 500 g de polímero por g de catalizador a 9000 g de polímero por g de catalizador, en realizaciones más preferidas en el rango de 1000 a 9000 g de polímero por g de catalizador, en realizaciones especialmente preferidas en el rango de 4000 a 9000 g de polímero por g de catalizador y en realizaciones particularmente preferidas en el rango de 5000 a 9000 g de polímero por g de catalizador.

El proceso de la invención hace posible producir polímeros de etileno que tienen una masa molar media por encima de 30000, preferiblemente por encima de 50000, particularmente preferiblemente por encima de 80000, con una productividad de por encima de 5000 g, preferiblemente por encima de 6000 g, de polímero por g de catalizador. La polidispersidad M_w/M_n de los es polímeros de 13 a 30, preferiblemente de 13 a 25, particularmente preferiblemente de 13 a 22.

Debido a sus buenas propiedades mecánicas, los polímeros y copolímeros de olefinas que pueden prepararse de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para la producción de películas, fibras y moldes como componentes significativos o exclusivos.

EJEMPLOS

- 5 Los parámetros físicos de los catalizadores o polímeros se determinaron mediante los siguientes métodos:

Densidad [g/cm ³]	ISO 1183
Viscosidad intrínseca η :	ISO 1628 a 130°C y una concentración de 0,001 g/ml en decalina.
FNCT	ISO 16770,3 a 80°C, 3,5 MPa, 2% de AntaroX CO 630, bar 90 x 10 x 10 mm, profundidad dentada 1,6 mm.
ESCR	(Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental). Especímenes de prueba en forma de disco (producidos de una placa de prensa, diámetro 38 mm, grosor 1 mm, marcados de un lado, con una muesca de 20 mm de largo y 200 μ m de profundidad) se fijan de modo que queden herméticos al gas en un cilindro de acero inoxidable hueco que se abre en la parte superior. Los discos junto con el cilindro hueco se sumergen entonces a 80°C en una solución acuosa a 5% de fuerza de Lutensol FSA, y se aplica una presión de gas de 3 bar a los especímenes de prueba en forma de disco a través del cilindro hueco. Se mide el tiempo hasta el agrietamiento por estrés, lo que causa un descenso de presión en el cilindro hueco. Cada valor medido es la media de 5 mediciones individuales.
Dureza al impacto Izod:	ISO 180/A
Masas molares M_w , M_n , M_w/M_n ,	cromatografía de permeación de gel de alta temperatura utilizando un método en base a DIN 55672 utilizando 1,2,4-triclorobenceno como disolvente, un flujo de 1 ml/min a 140°C. La calibración se llevó a cabo utilizando estándares PE en un Waters 150C.
Área superficial, volumen de poro:	adsorción de nitrógeno utilizando la técnica BET (S. Brunnauer et al., J of Am. Chem. Soc. 60, páginas 209-319,1929).
Densidad aparente: MFR_{21} , MFR_{21}	DIN 53468, medida en el polímero en polvo. Tasa de flujo de fusión de acuerdo con ISO 1133 a temperaturas de 190°C y bajo una carga de 2,16 o 21,6 kg.
Proporción del polvo fino:	Análisis de tamiz
Resistencia al impacto de tensión	ISO 8256:1996, método A, espécimen de prueba 1, a una temperatura de -30°C. Las placas de prensa se produjeron de acuerdo con DIN 16776/parte 2 a partir de un trozo de lámina molido o en polvo. Tasa de enfriamiento: 15 K/min.
Descenso de MFR_{21}	La prueba Brabender de 39 g de polímero en polvo cuya MFR_{21} se había determinado de antemano se amasó a 200°C y a una velocidad rotacional de 50 rpm durante 5 minutos. La MFR_{21} del material amasado se midió entonces. El descenso de MFR es la disminución relativa en el valor del polímero en polvo con respecto al material amasado.
Compartimiento de hinchazón	El comportamiento de hinchazón se determinó mediante la comparación de pesos de botellas. Se utilizó un extrusor Battenfeld-Fischer a una temperatura de fusión de 200°C y una producción del producto a 8 kg/h. Como botella de prueba se utilizó una botella que tenía la forma AO18, un peso de 22 g y una capacidad de aproximadamente 310 ml. Como producto comparativo, se utilizó una botella de 22 g producida por Lupolen 5261 Z (producto de Basell).

Ejemplo 1:

a) Preparación del catalizador

- 10 Se colocaron 1,5 kg del soporte Sylopol (Grace) 2107 en una secadora de doble cono. Se agregó entonces una solución de 120 g de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en 2 l de metanol. Después del mezclado durante una hora, el precursor del catalizador se secó a 90°C a presión reducida durante 5 horas.

Se agregó posteriormente una solución de 157 g de propóxido de Zr(IV) (70% de resistencia en n-propanol) en 1,4 l de n-propanol y la suspensión se agitó a 8 rpm durante 1 hora. Después del tiempo de mezclado, el precursor del catalizador se secó a 120°C a presión reducida durante 6 horas.

b) Activación

- 5 La activación del precursor del catalizador adulterado con cromo y circonio se llevó a cabo a la temperatura de calcinación indicada en la Tabla 1. Se agregaron 2,5% en peso de hexafluorosilicato de amonio (ASF), en base a la masa total del catalizador. Para la activación, el precursor del catalizador se calentó a 350°C durante un periodo de 1 hora, se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, se calentó posteriormente a la temperatura de activación deseada, se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas y posteriormente se enfrió, llevándose a cabo el enfriamiento por debajo de una temperatura de 350°C bajo nitrógeno.

c) Polimerización

- 15 Las polimerizaciones se llevaron a cabo como procesos de suspensión en isobutano en un reactor en bucle PF de 0,2 m³. La tasa de flujo de fusión (MFR₂₁) y la densidad se ajustaron a través de la concentración de hexeno o concentración de eteno. La polimerización se llevó a cabo a temperaturas de reactor de 99°C a 107°C. La presión del reactor fue de 3,9 MPa.

Las condiciones de polimerización se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 2

a) Preparación del catalizador (C100SPT: Cr luego Zr)

- 20 Se colocaron en una secadora de doble cono 1,5 kg del precursor del catalizador que tiene contenido de cromo de 1%, preparado como se describe en el documento EP-A-589 350. Se colocaron 1,4 l de n-propanol y 94 g de propóxido de Zr(IV) (70% de resistencia en n-propanol) en un recipiente de vidrio agitado de 10 l y se agitó durante 0,5 horas.

- 25 El recipiente de vidrio agitado se enjuagó con 0,5 l de n-propanol y la suspensión se mezcló a 8 rpm durante 1 hora. Después del tiempo de mezclado, el precursor del catalizador se secó durante 8 horas a presión reducida a una temperatura externa de 120°C.

b) Activación

La activación se llevó a cabo mediante un método análogo al Ejemplo 1. Las condiciones se muestran en la Tabla 1.

c) Polimerización

- 30 La polimerización se llevó a cabo utilizando un método análogo al Ejemplo 1. Las condiciones precisas se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

a) Preparación del catalizador

- 35 Se colocaron en una secadora de doble cono 1,5 kg del precursor del catalizador que tenía un contenido de cromo de 1% y se preparó como se describe en el documento EP 589350. Se colocaron 1,4 l de n-propanol y 157 g de propóxido de Zr(IV) (70% de resistencia en n-propanol) en un recipiente de vidrio agitado de 10 l y se agitaron durante 0,5 horas.

El recipiente de vidrio agitado se enjuagó con 0,5 l de n-propanol y la suspensión se mezcló a 8 rpm durante 1 hora. Después del tiempo de mezclado, el precursor del catalizador se secó durante 8 horas a presión reducida a una temperatura externa de 120°C.

- 40 b) Activación

La activación se llevó a cabo mediante un método análogo al del Ejemplo 1. Las condiciones se muestran en la Tabla 1.

c) Polimerización

La polimerización se llevó a cabo como en el Ejemplo 1. Las condiciones precisas se muestran en la Tabla 1.

- 45 Ejemplo 4

a) Preparación del catalizador

Se colocaron 3 kg del soporte Sylopol 2107 en una secadora de doble cono. Se disolvieron 240 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 2,5 l de n-propanol con agitación en un recipiente de vidrio agitado de 10 l. Se agregaron entonces 314 g de propóxido de Zr(IV) (como solución incolora con 70% de fuerza n-propanol) y la solución previamente de color azul oscuro se volvió repentinamente de color verde oscuro. La solución se bombeó lentamente en el secador de doble cono. El recipiente de vidrio agitado se enjuagó con 0,5 l de n-propanol y la suspensión se agitó a 8 rpm durante 1 hora. Después del tiempo de mezclado, el precursor del catalizador se secó durante 8 horas a presión reducida a una temperatura externa de 120°C.

b) Activación

La activación se llevó a cabo mediante un método análogo al del Ejemplo 1. Las condiciones se muestran en la Tabla 1.

c) Polimerización

La polimerización se llevó a cabo como en el Ejemplo 1. Las condiciones precisas se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo C5 (ejemplo comparativo):

a) Preparación del catalizador

Se colocaron 1,5 kg del soporte Sylopol 2107 en una secadora de doble cono. Se agregó entonces una solución de 120 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 2 l de metanol. Después del mezclado durante una hora, el precursor del catalizador se secó a 90°C a presión reducida durante 5 horas.

b) Activación

La activación se llevó a cabo mediante un método análogo al del Ejemplo 1. Las condiciones se muestran en la Tabla 1.

c) Polimerización

La polimerización se llevó a cabo como en el Ejemplo 1. Las condiciones precisas se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo C6 (ejemplo comparativo):

a) Preparación del catalizador

El catalizador que tiene un contenido de cromo de 1% se preparó como se describe en el documento EP-A-589 350.

b) Activación

La activación se llevó a cabo mediante un método análogo al del Ejemplo 1. Las condiciones se muestran en la Tabla 1.

c) Polimerización

La polimerización se llevó a cabo como en el Ejemplo 1. Las condiciones precisas se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo C7 (ejemplo comparativo)

a) Preparación del catalizador

Se utilizó Sylopol 967 BW (Grace) como catalizador.

b) Activación

La activación se llevó a cabo mediante un método análogo al del Ejemplo 1. Las condiciones se muestran en la Tabla 1.

c) Polimerización

La polimerización se llevó a cabo como en el Ejemplo 1. Las condiciones precisas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de polimerización

Ejemplo	1	2	3	4	C5	C6	C7
Temperatura [°C]	105	100	102	107	103	99	107

ES 2 542 018 T3

Eteno [% en volumen]	16	16	16,6	13	15,9	17,3	12
Hexeno [% en volumen]	0,44	0,6	0,77	0,72	0,4	0,47	0,45
Rendimiento [kg/h]	32	32	33	34	33	33	32
Productividad [g/g]	6700	5000	7100	9000	3900	4200	2800
MFR ₂₁ [g/10 min]	2,0	2,7	1,9	2,0	1,95	2,0	1,9
Densidad [kg/m ³]	949	950	949	949	949	951	949
Densidad aparente [kg/m ³]	485	498	488	504	444	455	470
M _w /1000 [g/mol]	503	-	560	481	513	614	637
M _w /M _n	15,5	-	26	22,6	18	26	28
Viscosidad intrínseca [dl/g]	4,5	4,6	5,1	4,91	4,4	5,1	5,7
MFR ₂₁ del material amasado [g/10 min]	1,8	2,3	1,8	1,7	1,4	1,5	0,9
Descenso de MFR ₂₁ [%]	-10	-15	-10	-15	-28	25	-47
ESCR FNCT[h]/discos	51/118	40/95	60/139	55/113	25/58	31/60	22/50
Resistencia al impacto de tensión [kJ/m ²]	258	230	255	255	230	210	160
Soporte	Sylopol 2107	como se describe en el documento EP-A- 589 350	como se describe en el documento EP-A-589 350	Sylopol 2107	Sylopol 2107	como se describe en el documento EP-A- 589 350	Sylopol 967 BW
Contenido de Cr [% en peso]	1	1	1	1	1	1	1
Contenido de Zr [% en peso]	2	1,2	2	2	0	0	0
Contenido de ASF [% en peso]	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Temperatura de activación [°C]	550	550	550	530	550	550	560

Proporción de polvo fino [% en peso]	0,6	-	0,7	0,3	1,5	1,2	2,19
Peso de la botella en la producción del producto de 8 kg/h de 16 kg/h							
	21,3	-	23,0	20,8	22	24,1	22,8
	22,3	-	24,2	22,4	23,3	25,9	23,9
Fractura por fusión	media	media	media	media	grave	grave	grave
Interior	suave	suave	suave	suave	áspero	áspero	áspero
Motas	pocas	pocas	pocas	pocas	medio	medio	muchas
Rayas	ninguna	ninguna	ninguna	ninguna	pocas	pocas	muchas

La comparación de los ejemplos con el ejemplo comparativo C6 muestra, en particular, que pueden alcanzarse densidades aparentes significativamente mejoradas en el reactor a la misma viscosidad alta o masa molar M_w mediante las temperaturas de polimerización más altas. Más aun, puede verse que la proporción de polvo fino es significativamente más baja en los ejemplos de acuerdo con la invención que en los ejemplos comparativos. Los polímeros preparados utilizando los catalizadores de la invención también presentan un excelente equilibrio de ESCR, descenso de HLMI y resistencia al impacto de tensión.

5

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un polímero de etileno mediante la polimerización de etileno o de etileno con olefinas C_3-C_{20} como comonómeros en presencia de un catalizador de polimerización, siendo dicho catalizador obtenible mediante la aplicación simultánea de los compuestos de los elementos cromo y circonio, opcionalmente un agente de fluoración, mediante un disolvente polar orgánico sobre un soporte inorgánico finamente dividido y una calcinación concluyente a temperaturas de 350 a 1050°C en condiciones oxidativas, teniendo dicho catalizador un contenido de cromo de 0,1 a 5% en peso y un contenido de circonio de 0,5 a 10% en peso, en cada caso en base al elemento en el catalizador finalizado, siendo la relación molar entre circonio y cromo de 0,6 a 5.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido de cromo del catalizador es de 0,2 a 3% en peso.
3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido de circonio en el catalizador es de 0,5 a 5% en peso.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación molar entre circonio y cromo en el catalizador es de 0,7 a 3.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador tiene un contenido de flúor de 0,5 a 3% en peso en base al elemento en el catalizador finalizado.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el soporte del catalizador es obtenible mediante un proceso que comprende al menos un paso de secado por pulverización.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el soporte se prepara a partir de un hidrogel mediante los siguientes pasos
 - i) preparar un hidrogel;
 - ii) moler el hidrogel para proporcionar un hidrogel finamente particulado en el cual al menos 5% en volumen de las partículas, en base al volumen total de las partículas, tienen un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu m$ a $\leq 3 \mu m$; y/o al menos 40% en volumen de las partículas, en base al volumen total de las partículas, tienen un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu m$ a $\leq 12 \mu m$ y/o al menos 75% en volumen de las partículas, en base al volumen total de las partículas, tienen un tamaño de partícula en el rango de $> 0 \mu m$ a $\leq 35 \mu m$;
 - iii) producir una suspensión en base al hidrogel finamente particulado;
 - iv) secar la suspensión que comprende el hidrogel finamente particulado para proporcionar el soporte.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador se prepara mediante un proceso que comprende:
 - (a) preparar un soporte inorgánico finamente dividido,
 - (b) aplicar un compuesto de cromo al soporte finamente dividido,
 - (c) aplicar un compuesto de circonio al soporte, llevando a cabo los pasos b) y c) juntos,
 - (d) si corresponde, retirar el disolvente del sólido y
 - (e) calcinar el sólido a temperaturas de 350 a 1050°C en condiciones oxidativas.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8 que comprende:
 - (a) preparar un soporte inorgánico, finamente dividido y poroso,
 - (b2) preparar una solución homogénea que comprende un compuesto de cromo y compuesto de circonio orgánico o inorgánico en un disolvente polar prótico o aprótico,
 - (c2) poner la solución de (b2) en contacto con un soporte inorgánico finamente dividido,
 - (d) si corresponde, retirar el disolvente del sólido y
 - (e) calcinar el sólido a temperaturas de 350 a 1050°C, preferiblemente de 400 a 950°C, en condiciones oxidativas.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en donde no se lleva a cabo calcinación adicional a la del paso (e).
11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde una cantidad de solución que es menor que el volumen de poro del soporte se utiliza en los pasos (b), (c) o (c2).
12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde un alcohol, éter, cetona o éster, preferiblemente un alcohol, se utiliza como disolvente.
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en donde los compuestos de cromo utilizados son sales de cromo trivalente con un ácido orgánico o inorgánico, en particular acetatos, oxalatos, sulfatos o nitratos.

14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en donde los compuestos de circonio se seleccionan del grupo que consiste en ZrCl_4 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$, donde R es un radical hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, en particular propóxido de circonio(IV), $\text{Zr}(\text{OOCR})_4$, acetato de circonio, oxalatos de circonio: $\text{M}_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$, $(\text{NH}_4)_4\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ y/o acetilacetionato de circonio.
- 5 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la polimerización se lleva a cabo a una presión de 0,5 a 6 MPa y una temperatura de 30 a 150°C en un reactor que contiene un lecho fluidizado o suspensión de polímero finamente particulado.