

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 277**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/654** (2006.01)

**C08F 4/656** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2009 PCT/US2009/053008**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2010 WO10017393**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2009 E 09791235 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2310424**

54 Título: **Métodos de obtención de composiciones de catalizador de ziegler-natta para producir polietilenos con una cola de alto peso molecular**

30 Prioridad:

**06.08.2008 US 86595 P**

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

**13.03.2017**

73 Titular/es:

**UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS  
TECHNOLOGY LLC (100.0%)  
2020 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**WAGNER, BURKHARD;  
JOB, ROBERT;  
SCHOEB-WOLTERS, ANN y  
JORGENSEN, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 605 277 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**

Métodos de obtención de composiciones de catalizador de ziegler-natta para producir polietilenos con una cola de alto peso molecular

**Campo de la invención**

5 Esta descripción se refiere a procedimientos para la fabricación de precursores catalíticos de Ziegler-Natta.

**Antecedentes de la invención**

Las propiedades de los polímeros dependen de las propiedades del catalizador usado en su preparación. Por lo tanto, una composición de catalizador, las condiciones de activación, el tamaño, la distribución de tamaños, la conformación y similares, determinan las características del producto final y ayudan a asegurar una buena aptitud para ser trabajado, comercial, del catalizador, especialmente en polimerizaciones en fase gaseosa y en suspensión. Por ejemplo, para producir copolímeros olefínicos de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$  de tamaño, se prefiere en general un tamaño de partícula catalítica de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  para la polimerización. Otras propiedades físicas tales como un sistema bien desarrollado de poros por la estructura catalítica y buenas propiedades mecánicas que resistan al desgaste durante el procedimiento de polimerización pueden ser ventajosas, ayudando lo último a asegurar una buena densidad volumétrica del polímero resultante. Las características químicas tales como la relación de metal o metales activos de polimerización a cocatalizador o activador pueden afectar a la estructura del sitio activo, que a su vez puede impartir una variedad de propiedades al polímero.

Un aspecto en el desarrollo de catalizadores de polimerización es la búsqueda de nuevos catalizadores y métodos para su producción que permitan una medida del control y ajuste de la composición, estructura, tamaño y distribución de tamaños de las partículas catalíticas. Una técnica simple para preparar y conformar catalizadores de polimerización es el secado por atomización, un procedimiento en el que las gotitas líquidas que contienen materiales disueltos o suspendidos o ambos, son expulsadas de un volante o una boquilla y se forman las partículas catalíticas sólidas a medida que se evapora el disolvente de la disolución o suspensión. Las propiedades de las partículas de catalizador sólidas, secadas por atomización, con frecuencia se pueden ajustar modificando la composición de la disolución o suspensión precursora, los parámetros de secado por atomización y las posteriores etapas de tratamiento.

Otro aspecto en el desarrollo de catalizadores de polimerización es la búsqueda de nuevos catalizadores y métodos para su producción que permitan flexibilidad en la composición y estructura del catalizador y la del polímero resultante.

30 La patente de EE.UU. 5.652.314 se refiere a un procedimiento para preparar un componente catalítico de forma cambiada a partir de un alcóxido o arilóxido de magnesio, un sistema catalítico que contiene el componente catalítico de forma cambiada y un procedimiento para polimerizar olefinas usando el sistema catalítico.

**Breve resumen de la invención**

En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona el método según la reivindicación 1.

35 En el desarrollo de catalizadores de polimerización, en general hay una necesidad de desarrollar nuevos catalizadores de polimerización y métodos para preparar y activar los catalizadores, con vistas a proporcionar flexibilidad en la composición y la estructura del catalizador y la del polímero resultante. Esta descripción proporciona métodos para preparar precursores catalíticos, en los que los componentes de las partículas se combinan en cualquier combinación y cantidad deseadas en una suspensión acuosa, con o sin una carga, y después se secan por atomización para proporcionar un precursor de catalizador que incorpore los materiales de los componentes en cualquier relación deseada. Por ejemplo, se puede copulverizar un dihidrocarbiloóxido de magnesio con un componente de alcóxido de titanio en cualquier relación molar, con o sin una carga, para generar un precursor catalítico en forma de partículas con cualquier relación molar Mg:Ti deseada. Así, el método de esta descripción no se basa en el empleo de compuestos discretos con relaciones atómicas bien definidas de los componentes, sino más bien proporciona flexibilidad para adaptar el catalizador según las propiedades deseadas de la poliolefina deseada.

Se pueden usar precursores catalíticos, catalizadores y métodos para fabricar resinas de PE tales como LLPDE o HDPE de distribuciones de peso molecular variables y que son útiles para la fabricación de artículos tales como monofilamento o banda de estiramiento. Típicamente, los polietilenos producidos se caracterizan por una porción de la resina que tiene un peso molecular alto de manera que la distribución de peso molecular de la resina de PE caracteriza hasta aproximadamente 10% de una cola de alto peso molecular. Las partículas de precursor catalítico se preparan por secado por atomización de los componentes precursores a partir de una suspensión no acuosa en cualquier combinación y concentración deseada. Estas partículas pueden tratarse después opcionalmente con componentes adicionales tales como componentes de metales de transición, halogenarse después y activarse para formar el catalizador activo.

El secado por atomización de los componentes precursores catalíticos puede llevarse a cabo usando suspensiones no acuosas que también pueden incluir cualquier carga o aditivo que se desee. Típicamente, se han producido catalizadores de Mg/Ti que proporcionan una cola de alto peso molecular usando técnicas de precipitación, lo que en general limita la relación de Ti a Mg en el catalizador a la estequiometría del compuesto precipitado, restringiéndose de ese modo las propiedades de la resina que se produce a partir del catalizador. El procedimiento de secado por atomización de esta descripción conduce a combinar los componentes precursores catalíticos en la suspensión y en la partícula resultante en cualquier concentración y en cualquier relación que se desee, proporcionándose de ese modo flexibilidad para adaptar el catalizador y las propiedades de la resina como se desee.

Las partículas del precursor catalítico comprenden un dihidrocarbiloóxido de magnesio, y el precursor catalítico secado por atomización puede halogenarse en condiciones suaves previamente a activación del cocatalizador, lo que proporciona un catalizador para preparar resinas de PE proporcionando la cola de alto peso molecular. Aunque no se desea estar limitado por la teoría, se cree que las condiciones de halogenación del precursor pueden afectar a la distribución de peso molecular de la resina y la formación de la cola de alto peso molecular.

Así, el secado por atomización de los componentes precursores catalíticos de una suspensión también proporciona una manera de formar partículas de precursor catalítico que presentan no sólo la composición y las concentraciones deseadas de metales y aditivos, sino que también proporciona el tamaño de partícula, distribución de tamaño, forma y porosidad, deseadas. Cuando se compara con el procedimiento de precipitación, el método de secado por atomización es relativamente económico, se puede aumentar la escala fácilmente y es bastante flexible en los tipos de materiales que pueden producirse.

Se han descrito numerosos sistemas y soportes catalíticos de Ziegler-Natta, ejemplos de los cuales se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.124.298 (Job); 6.248.831 (Maheshwari, et al.); 5.604.172 (Wagner, et al.); 5.034.361 (Job, et al.); 5.550.094 (Ali, et al.); 5.514.634 (Hagerty, et al.); 6.187.866 (Jorgensen, et al.); 6.441.309 (Jow, et al.) y 7.348.383 (Zoeckler, et al.) y en la patente europea EP 0855401 (Sherry, et al.).

#### 25 Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 es una imagen de microscopía de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés) de un precursor catalítico de Mg/Ti secado por atomización previamente a cloración, que ilustra la morfología sustancialmente esférica de las partículas obtenidas según esta descripción. Como se ilustra en el fondo a la derecha de la imagen, la distancia entre el primer y el último punto es 30,0 µm.

La FIG. 2 es una representación gráfica de la distribución de peso molecular de las resinas de fase gaseosa polimerizadas a 85°C, usando catalizadores según esta descripción. A. polímero del Ejemplo Comp. (comparativo) 20; B. polímero del Ejemplo Comp. (comparativo) 27 y C. polímero del Ejemplo 13 usando Mg/Ti coatomizado.

La FIG. 3 es una representación gráfica del porcentaje en peso acumulativo de partículas obtenidas en el primer y el segundo reactor de polimerización del Ejemplo 35, frente al logaritmo del tamaño de partícula (micrómetro), que demuestra la naturaleza robusta de las partículas catalíticas y su capacidad para mantener su integridad estructural durante un procedimiento de polimerización de doble reactor del Ejemplo 35.

#### Descripción detallada de la invención

El método descrito proporciona la producción de precursores catalíticos en forma de partículas que son útiles para polimerizar olefinas, incluyendo olefinas en las que se desea la incorporación controlable de una cola de alto peso molecular. Debido a la naturaleza no acuosa del procedimiento de secado por atomización empleado en el método descrito, pueden prepararse fácilmente composiciones hidrolíticamente inestables. Los precursores catalíticos de composición definida con concentraciones de metal controladas y relaciones controladas de dos o más metales pueden prepararse en forma sustancialmente esférica, típicamente como partículas porosas, normalmente de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros de tamaño. Por otra parte, los componentes que contienen metal de las partículas de precursor catalítico pueden existir en forma no sólida tal como un aceite dentro de la matriz porosa, sólida.

Los precursores catalíticos también pueden prepararse en forma sustancialmente esférica según esta descripción, típicamente como partículas porosas de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros de tamaño. Los materiales sólidos en forma de micropartículas tales como cargas, reactivos y aditivos que oscilan en tamaño desde tamaño nanométrico a aproximadamente 25% del tamaño de la propia partícula final se pueden incorporar de manera uniforme en el precursor catalítico o la partícula de soporte simplemente por su adición a la suspensión que tiene que ser secada por atomización. Las resinas de polietileno (PE) que contienen desde aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de una cola de alto peso molecular (PM) (típicamente,  $M_p$  de al menos aproximadamente 1.000.000) son útiles para una variedad de aplicaciones en las que se requiere resistencia a la fusión aumentada y mayor rigidez de la resina. Al tiempo que no se desea estar ligados por la teoría, parece que el pequeño porcentaje de cadenas largas de alto peso molecular que existe en dichas resinas puede suministrar, en ciertos casos, una función similar a la suministrada por ramificación de cadena larga en otras resinas de PE. Estas resinas pueden producirse usando catalizadores Ziegler-Natta (ZfN) de Mg/Ti que contienen al menos

dos tipos de sitios activos. De nuevo, al tiempo que no se desea estar limitados por la teoría, se cree que la porción minoritaria de sitios activos es responsable de la cola de alto PM, mientras se cree que la proporción principal de sitios activos produce la resina Z/N clásica con un PM menor.

5 Los precursores catalíticos de Ziegler-Natta (Z/N) de Mg/Ti previos de este tipo se fabricaron típicamente usando métodos de precipitación, que produjeron precursores catalíticos de estequiometrías bastante bien definidas que se aislaron sobre la base de cinéticas de precipitación y por lo tanto presentaron relaciones Mg/Ti algo inflexibles. Como resultado, los métodos de precipitación en general no permiten la flexibilidad para conseguir cargas de Ti inferiores o para variar las relaciones Mg/Ti, no se ajusta fácilmente la forma de la partícula (conformación, tamaño, distribución de tamaños, porosidad) y en general es difícil incorporar cargas o aditivos a la estructura en estado  
10 sólido.

Se proporcionan métodos para controlar la composición del precursor catalítico y la morfología (tamaño y conformación) del precursor. El propio precursor catalítico permite algún control sobre la cinética de polimerización de la cola de alto peso molecular y el catalizador. Este control se puede lograr por ajuste de la carga de Ti y la relación Ti/Mg en el precursor catalítico para ajustarse mejor a los requerimientos de los procedimientos en fase  
15 gaseosa o en suspensión.

En un aspecto de esta descripción, se proporciona un método para preparar un componente catalítico, comprendiendo el método:

a) poner en contacto en un agente de suspensión:

- 20 i) al menos un dihidrocarbiloóxido de magnesio;
- ii) al menos un agente solubilizante ácido de Lewis;
- iii) al menos un compuesto de titanio;
- iv) opcionalmente, al menos un compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio, en el caso de que el metal de transición se seleccione de los metales de los Grupos 4-6 y
- 25 v) opcionalmente, al menos una carga y b) secar por atomización la suspensión de la etapa a) para evaporar el agente de suspensión y producir partículas sólidas;

en el caso de que el dihidrocarbiloóxido de magnesio, el compuesto de titanio y el compuesto de metal de transición opcional estén presentes en la suspensión en una relación molar cualquiera;

comprendiendo además un procedimiento de halogenación posterior, etapa c), en el que las partículas sólidas de la etapa b) se ponen en contacto con al menos un agente halogenante en condiciones que halogenan parcialmente el precursor catalítico, en el que al menos un agente de halogenación es un cloruro de alquilaluminio. La halogenación puede ser cloración. La halogenación puede constituir una etapa de halogenación de una sola fase en la que las partículas sólidas de la etapa b) se ponen en contacto con un cloruro de alquilaluminio, que es un alquilaluminio que contiene cloro.  
30

Un aspecto más de esta descripción proporciona que el compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio pueda ser un compuesto de circonio o uno de hafnio.  
35

En un aspecto, no se requiere que los componentes de la suspensión que se tiene que secar por atomización hayan experimentado ninguna reacción química entre sí antes o durante la etapa de secado por atomización, siempre que la partícula secada por atomización resultante sea suficientemente sólida para retener, soportar o mantener los componentes no sólidos dentro de la matriz sólida. Así, el método de secado por atomización permite el uso de algunos componentes precursores catalíticos que puedan estar en la forma de líquidos viscosos o aceites. Alternativamente, la solidificación en la forma de aglomerados co-mezclados o vidrios también puede tener lugar para proporcionar partículas en el caso de que la mayoría o todos los componentes existan en un estado sólido. En un aspecto, la suspensión que tiene que ser secada por atomización puede incluir Mg y un componente de Ti; sin embargo, la adición de un compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio tal como V, Zr o Hf en la suspensión secada por atomización proporciona catalizadores Ziegler multimetálicos, conduciendo a una distribución de peso molecular incluso más amplia en las resinas producidas.  
40  
45

Se proporciona un método para la preparación de un componente catalítico que comprende el producto de contacto de:

a) un producto de contacto secado por atomización o mezcla de:

- 50 i) al menos un dihidrocarbiloóxido de magnesio;
- ii) al menos un agente solubilizante ácido de Lewis;

iii) al menos un compuesto de titanio;

iv) opcionalmente, al menos un compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio, en el caso de que el metal de transición se seleccione de los metales de los Grupos 4-6 y

v) opcionalmente, al menos una carga

5 y

b) al menos un agente halogenante que incluya un cloruro de alquilaluminio.

Los cloruros de alquilaluminio adecuados incluyen cualquier cloruro de alquilaluminio de ligando mixto, tal como un dicloruro de alquilaluminio ( $\text{RAlCl}_2$ ), un cloruro de dialquilaluminio ( $\text{R}_2\text{AlCl}$ ) o un sesquicloruro de alquilaluminio ( $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}$ ). El grupo alquilo de cualquiera de estos compuestos de cloruro de alquilaluminio típicamente presenta de 1 a 12 átomos de carbono y puede ser un alquilo lineal o ramificado. Así, los ejemplos de cloruros de alquilaluminio adecuados incluyen, pero no se limitan a,  $\text{MeAlCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{n-PrAlCl}_2$ ,  $\text{U-Pr}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{i-PrAlCl}_2$ ,  $\text{1-Pr}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{n-BuAlCl}_2$ ,  $\text{11-Bu}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{i-BuAlCl}_2$ ,  $\text{i-Bu}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{n-Pr}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{1-Pr}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{n-Bu}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{1-Pr}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  y similares.

La puesta en contacto del producto o mezcla de contacto secada por atomización con al menos un agente halogenante se puede llevar a cabo en condiciones que halogenen parcialmente el precursor catalítico, por ejemplo, limitando la estequiometría del agente halogenante respecto al magnesio, titanio y otro metal de transición opcional, controlando la temperatura a la que se realiza el procedimiento de halogenación, seleccionando el agente halogenante de acuerdo con su relativa predisposición a experimentar intercambio de ligando con el producto o mezcla de contacto secada por atomización, particular, que se somete a halogenación o por cualquier combinación de los mismos. Como ejemplo, cuando se emplea un cloruro de alquilaluminio tal como  $\text{EtAlCl}_2$  o una mezcla equimolar de  $\text{EtAlCl}_2$  o  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  (sesquicloruro de etilaluminio o SCEA), se puede poner en contacto el producto secado por atomización con una cantidad de agente halogenante para proporcionar aproximadamente 2 moles de contenido en cloruro total por mol de ligandos ligados a oxígeno y ligados a nitrógeno totales en los componentes de magnesio, titanio y otro metal de transición opcional. Así, si el producto secado por atomización contiene 1 equivalente molar de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  y 2 equivalentes molares de  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , se ponen en contacto aproximadamente 10,7 equivalentes molares (típicamente aproximadamente 9,7-11,7 moles) de sesquicloruro de etilaluminio (calculado como  $\text{Et}_5\text{AlCl}_{15}$ ) o aproximadamente 8 equivalentes molares (típicamente aproximadamente 7-9 moles) de  $\text{EtAlCl}_2$  con el producto secado por atomización.

En un aspecto, la etapa de contacto del producto o mezcla de contacto secada por atomización con al menos un agente halogenante puede tener lugar a temperaturas de aproximadamente  $70^\circ\text{C}$  o menos usando las cantidades indicadas de cloruros de alquilaluminio para halogenar parcialmente el precursor catalítico. En otro aspecto, para conseguir la halogenación parcial, las partículas de precursor catalítico sólido se ponen en contacto con el agente o los agentes halogenantes a una temperatura, por ejemplo, menor que o igual a aproximadamente  $90^\circ\text{C}$ , menor que o igual a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$ , menor que o igual a aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ , menor que o igual a aproximadamente  $60^\circ\text{C}$  o menor que o igual a aproximadamente  $50^\circ\text{C}$ . Una temperatura mínima práctica a la que se observa que tiene lugar esta halogenación es aproximadamente  $35^\circ\text{C}$ , por lo tanto en este aspecto, para conseguir la halogenación parcial, se ponen en contacto las partículas de precursor catalítico sólido con el agente o los agentes halogenantes a una temperatura, de aproximadamente  $35^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $90^\circ\text{C}$ , de aproximadamente  $35^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$ , de aproximadamente  $35^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ , de aproximadamente  $35^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $60^\circ\text{C}$  o de aproximadamente  $35^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $50^\circ\text{C}$ . La halogenación se lleva a cabo típicamente de aproximadamente  $35^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ .

Se obtiene evidencia de halogenación parcial del precursor catalítico examinando las propiedades del polímero obtenido cuando se activa el precursor y se usa para polimerizar olefinas. Por ejemplo, la halogenación parcial proporciona un catalizador que produce una distribución de peso molecular relativamente amplia con una cola de peso molecular alto como se describe en la presente memoria, cuando se compara con el polímero de distribución de peso molecular más estrecha producido a partir de un catalizador exhaustivamente halogenado.

La halogenación incluye cloración. En general, la cloración de un precursor secado por atomización puede efectuarse por un procedimiento de una sola fase o de dos fases. En un procedimiento de una sola fase, se pone en contacto un agente de cloración tal como un cloruro de alquilaluminio, con las partículas de precursor secadas por atomización en condiciones que conducen a halogenación parcial más bien que exhaustiva. Sin tener en cuenta cómo se están empleando los agentes halogenantes, la etapa de halogenación se lleva a cabo en condiciones estequiométricas, selección de reactivo y condiciones de temperatura que halogenen parcialmente el precursor catalítico.

Entre otras cosas, los precursores catalíticos que son halogenados o clorados en "condiciones suaves" proporcionan polímeros con una distribución de peso molecular más amplia (DPM) y típicamente con una cola de alto peso molecular, cuando se compara con precursores catalíticos que son halogenados o clorados en "condiciones más forzadas". Por ejemplo, las resinas de polietileno (PE) que contienen desde aproximadamente 1% a aproximadamente 3% en peso de una cola de alto peso molecular (PM) (típicamente, PM aproximadamente

1.000.000) son útiles para una variedad de aplicaciones en el caso de que se requiera resistencia a la fusión aumentada y mayor rigidez de la resina. Por otra parte, el porcentaje en peso de la resina en una cola de alto peso molecular (PM) se puede adaptar o ajustar a lo largo de una progresión de valores, basándose en el grado de halogenación de las partículas de precursor catalítico sólido. Así, las resinas de PE que contienen de aproximadamente 0,2%, aproximadamente 0,5%, aproximadamente 1%, aproximadamente 1,5%, aproximadamente 2%, aproximadamente 3%, aproximadamente 4%, aproximadamente 5%, aproximadamente 6%, aproximadamente 7%, aproximadamente 8%, aproximadamente 9% o aproximadamente 10% en peso de una cola de alto PM con un  $M_p$  de aproximadamente 1.000.000 o mayor pueden lograrse como una función de la extensión o el grado de halogenación del precursor catalítico. Por otra parte, esta cola de alto PM puede obtenerse incluso cuando el catalizador contiene un compuesto de titanio como el único componente de metal de transición y no contiene un compuesto de metal de transición del Grupo 4-6 diferente del compuesto de titanio. Aunque no limitado por la teoría, se cree que la extensión de la cloración cuando se determina por condiciones tales como la temperatura y el tiempo de la reacción de cloración y la potencia del agente de cloración, ayudan a determinar el número y la proporción de sitios activos que proporcionan la cola de alto peso molecular. Por ejemplo, el uso de agentes de cloración más fuertes y condiciones de cloración más rigurosas convierte la mayoría de los sitios en un catalizador de polimerización altamente activo que proporciona la distribución de peso molecular estrecha que es típica de las resinas de catalizadores de Ziegler clásicos.

Los aspectos adicionales proporcionados por la presente descripción incluyen al menos lo siguiente. Primero, el método descrito demuestra un procedimiento por el cual se pueden incorporar componentes líquidos u oleosos en un precursor de catalizador en forma de partículas por un método de secado por atomización y estos componentes usados en el catalizador activo procedente de ahí. El método de esta descripción demuestra que se pueden preparar y usar con éxito catalizadores que no requieran una relación específica de metal activo (tal como Ti, Hf o su combinación) a Mg, y de hecho, se pueden usar los presentes catalizadores por un amplio intervalo de relaciones molares de metales y concentraciones de metales como se estime óptimo para las condiciones de polimerización específicas que se estén empleando. Los catalizadores precipitados previos para preparar resinas de PE con una cola de alto PM requirieron típicamente formulaciones de Mg/Ti específicas que se prepararon por la precipitación controlada del material precursor, al contrario de la presente invención. La flexibilidad proporcionada por el método de esta descripción permite adaptar la reacción de polimerización para minimizar o excluir velocidades de reacción excesivas o inadecuadas.

El método de secado por atomización también proporciona resinas exentas de finos, cohesivas, que pueden producirse debido a la naturaleza cohesiva de las partículas de partida. Por ejemplo, la FIG. 1 proporciona una imagen de microscopía de barrido electrónico (SEM) de un precursor catalítico de Mg/Ti secado por atomización preparado según esta descripción, que ilustra la morfología sustancialmente esférica de las partículas obtenidas por este método.

Procedimiento para preparar el componente o precursor catalítico.

El dihidrocarbiloóxido de magnesio. El compuesto de dihidrocarbiloóxido de magnesio empleado en la preparación de los componentes catalíticos puede representarse en general por la fórmula  $Mg(OR')(OR'')$ , en la que cada uno de R' y R'' se seleccionan independientemente de un grupo alquilo o uno arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, que pueden ser iguales o diferentes. En general, el compuesto de dihidrocarbiloóxido de magnesio empleado puede ser un dialcóxido de magnesio o un diarilóxido de magnesio, aunque los compuestos de magnesio que contienen un grupo alcóxido y un arilóxido son útiles también. El grupo o los grupos alcóxido típicos de compuesto de dihidrocarbiloóxido de magnesio, cuando están presentes, se seleccionan de un alcóxido que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y normalmente de 2 a 6 átomos de carbono. El grupo o los grupos arilóxido típicos, cuando están presentes, normalmente contienen de 6 a 10 átomos de carbono. En un aspecto más, los compuestos de dihidrocarbiloóxido de magnesio que son adecuados para esta invención incluyen compuestos que tienen la fórmula  $Mg(OR^1)_2$ , donde R<sup>1</sup> en cada caso, se selecciona independientemente de un alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono o, alternativamente, de 1 a 6 átomos de carbono.

Los ejemplos de dialcóxidos de magnesio y diarilóxidos de magnesio que pueden emplearse incluyen, pero no se limitan a, dietóxido de magnesio, diisopropóxido de magnesio, di-n-butóxido de magnesio, isobutóxido de etoximagnesio, difenóxido de magnesio y dinaftóxido de magnesio. Se usa comúnmente dietóxido de magnesio. Los ejemplos de los compuestos de magnesio que contienen un grupo alcóxido y un arilóxido que pueden emplearse incluyen, pero no se limitan a, fenóxido de etoximagnesio e isoamilóxido de naftoximagnesio.

Los dialcóxidos y diarilóxidos de magnesio están comercialmente disponibles y se pueden usar como son en la preparación de los precursores o soportes catalíticos en esta descripción. Alternativamente, se pueden preparar los dihidrocarbiloóxidos de magnesio *in-situ* usando metal magnesio y un alcohol como agente reaccionante y fuente del grupo hidrocarbiloóxido de magnesio (típicamente, alcóxido). Así, el alcohol se selecciona para proporcionar el grupo hidrocarbiloóxido deseado del compuesto de magnesio.

Para solubilizar o solubilizar parcialmente el compuesto de dihidrocarbiloóxido de magnesio en el agente de suspensión, se pone en contacto el compuesto de magnesio con un agente solubilizante tal como un agente solubilizante ácido de Lewis como dióxido de carbono. En este aspecto, el término "agente de suspensión" se usa en

esta descripción sin tener en cuenta la solubilidad del compuesto de dihidrocarbilo de magnesio en ese agente particular, sea soluble, parcialmente soluble o insoluble. Por ejemplo, la carboxilación del compuesto de dihidrocarbilo de magnesio se efectúa por suspensión del compuesto de dihidrocarbilo de magnesio y opcionalmente la carga en un agente de suspensión adecuado y poniendo en contacto la suspensión con dióxido de carbono, aunque el orden de adición no es crítico. El agente de suspensión se selecciona normalmente como uno capaz de disolver al menos parcialmente el compuesto de dihidrocarbilo de magnesio carboxilado producido por la puesta en contacto del compuesto de dihidrocarbilo de magnesio con el agente solubilizante. Cuando el dióxido de carbono es el agente solubilizante, la reacción entre el compuesto de dihidrocarbilo de magnesio y CO<sub>2</sub> produce un hidrocarbilo carbonato de magnesio, que es normalmente más soluble en el agente de suspensión que su precursor. Puede emplearse un alcohol monohídrico (monoprótico) tal como etanol o un alcohol multihídrico (multiprótico) tal como etilenglicol como un agente de suspensión, pero también es adecuada cualquier combinación de los mismos. En un aspecto, el agente solubilizante ácido de Lewis puede seleccionarse de: dióxido de carbono, dióxido de azufre, formaldehído, Al(OR)<sup>2</sup><sub>3</sub>, B(OR)<sup>2</sup><sub>3</sub> o cualquier combinación de los mismos, en la que R<sup>2</sup> en cada caso se selecciona independientemente de un alquilo que tiene hasta 6 átomos de carbono inclusive. En otro aspecto, Al(OEt)<sub>3</sub>, B(OEt)<sub>3</sub> o una combinación de los mismos son agentes solubilizantes ácidos de Lewis útiles.

Si se usa un alcohol como el agente de suspensión, dicho alcohol contiene típicamente de 1 a 4 átomos de carbono. Con respecto a esto, el alcohol contiene típicamente de 1 a 3 átomos de carbono. Así, los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, n-propanol e isopropanol. Cuando un alcohol es el agente de suspensión, no es necesario limitar el alcohol a uno que tenga el mismo grupo hidrocarbilo (alcóxido) como el del compuesto de magnesio. Más bien, la reacción de transesterificación que tiene lugar en la suspensión de un hidrocarbilo de magnesio tal como Mg(OEt)<sub>2</sub> en presencia de un agente solubilizante ácido de Lewis en un alcohol HOR de un grupo hidrocarbilo superior puede ser útil para proporcionar el dihidrocarbilo de magnesio superior deseado, Mg(OR)<sub>2</sub>. Sin embargo, también se puede usar un alcohol que tenga un grupo hidrocarbilo que sea el mismo que los grupos hidrocarbilo del compuesto de magnesio. Por ejemplo, el compuesto de magnesio puede ser dietóxido de magnesio y el alcohol es etanol.

Un aspecto de esta descripción proporciona carboxilación del compuesto de dihidrocarbilo de magnesio burbujeando simplemente dióxido de carbono gaseoso por la suspensión del compuesto de dihidrocarbilo de magnesio y opcionalmente la carga en un alcohol u otro agente de suspensión polar. Alternativamente, se puede añadir nieve carbónica a la suspensión como la fuente de dióxido de carbono. Cualquiera que sea la fuente del dióxido de carbono, debería ser anhídrica o seca para disminuir la hidrólisis del compuesto de dihidrocarbilo de magnesio. La agitación continua de la suspensión mientras se añade el dióxido de carbono ayuda a poner en contacto el dióxido de carbono y el compuesto de dihidrocarbilo de magnesio y evitar que se sedimente el compuesto de dihidrocarbilo de magnesio de la suspensión.

Puesto que la reacción entre el dióxido de carbono y el compuesto de dihidrocarbilo de magnesio es exotérmica, la temperatura de la mezcla empieza a elevarse a medida que se añade el dióxido de carbono a la suspensión. A medida que se calienta la suspensión y progresa la reacción, resulta normalmente una disolución viscosa, turbia. Si se desea, se puede continuar la adición del dióxido de carbono hasta que la reacción ha transcurrido hasta la terminación como se indica por la terminación de la exoterma. En cualquier caso, normalmente se debería permitir que continuara la reacción hasta que se produjera un hidrocarbilo carbonato de magnesio que contuviera de 0,5 moles a 2,0 moles de dióxido de carbono por átomo gramo de magnesio. El hidrocarbilo carbonato de magnesio producido de esta manera puede representarse por la fórmula general Mg(OR')(OR'')<sub>x</sub>CO<sub>2</sub>, en la que cada uno de R' y R'' se selecciona independientemente de grupos alquilo o arilo que tienen hasta 10 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes y x tiene un valor de desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,0. Aunque no se desea estar limitados por la teoría, se cree que este material se fabrica de una mezcla de dos componentes y posiblemente más. Se cree que estos dos componentes incluyen compuestos carboxilados tales como hidrocarbilo carbonatos de magnesio en los que se ha insertado el resto CO<sub>2</sub> en uno (componente monocarboxilado) o ambos (componente dicarboxilado) enlaces Mg-O del dihidrocarbilo de magnesio. En este aspecto, no hay típicamente etapa de descarboxilación adicional necesaria en la preparación de las partículas particuladas sólidas proporcionadas en esta descripción.

En otro aspecto más, usando un compuesto de dihidrocarbilo de magnesio en la suspensión para secado por atomización de la composición catalítica, el HCl o cualquier ácido liberado en el contacto del titanio u otros haluros de metal de transición con un agente de suspensión alcohólico, puede reaccionar o puede ser absorbido por el compuesto de dihidrocarbilo de magnesio o alquilcarbonato de magnesio cuando se usa CO<sub>2</sub> como el agente de solubilización ácido de Lewis. En este último caso, se forman sales de cloruro de hidrocarbilo carbonato de magnesio mixtas en la reacción con HCl. Como resultado, la suspensión no llega a ser ácida, al contrario que en el caso cuando se usa cloruro de magnesio como se describe en la Patente de EE.UU. N° 7.348.383 (Zoeckler, et al.).

En otro aspecto, el uso del hidrocarbilo carbonato de magnesio también puede evitar la desventaja inherente en el secado por atomización de las disoluciones de cloruro de magnesio. Así, el sustrato de hidrocarbilo carbonato de magnesio vítreo no forma un aceite cerca de 100°C, como el formado por el análogo de cloruro de magnesio, como se ilustra en los Ejemplos de la Tabla 5. En estos ejemplos, usando hidrocarbilo carbonato de magnesio, se pueden secar por atomización concentraciones de magnesio superiores sin obstrucción del atomizador y sin los bajos rendimientos resultantes de material secado por atomización.

En un aspecto más, se ha observado que los precursores de hidrocarbilarbonato de magnesio no proporcionan partículas precursoras que formen envolturas rígidas, duras, durante el secado de las partículas. Como resultado, las partículas del "cascarón" grandes y los fragmentos de la envoltura rota pueden evitarse en general, al contrario que con las partículas de precursor que se forman usando cloruro de magnesio.

- 5 En un aspecto adicional más, los métodos y las composiciones de esta descripción proporcionan que otros compuestos de metal que sean líquidos por naturaleza puedan incorporarse en relaciones de peso relativamente altas en la matriz de tipo vidrio del hidrocarbilarbonato de magnesio, sin que tenga lugar una reacción química extensa o sin que tenga lugar ninguna reacción química. Esta característica proporciona la flexibilidad para adaptar el precursor catalítico de acuerdo con cualquier relación molar de componentes deseada, sin tener en cuenta la naturaleza sólida o líquida del componente.

10 La carga. El precursor catalítico o soporte catalítico secado por atomización puede contener una carga inerte que puede ayudar a controlar la forma de las partículas resultantes proporcionando volumen a la composición sólida. Se puede añadir o mezclar la carga opcional en el agente de suspensión antes de la etapa de secado por atomización. Típicamente, se emplea al menos un material de carga, pero es posible preparar precursores catalíticos en forma de partículas sin añadir un material de carga.

15 Las cargas adecuadas son inertes a reacción con los otros componentes de la composición catalítica y a los otros componentes activos del sistema de reacción. Se puede emplear cualquier composición en forma de partículas sólidas que sea inerte a reacción con los otros componentes del sistema catalítico y no afecte de manera perjudicial a la polimerización. Dichos compuestos pueden ser orgánicos o inorgánicos e incluyen, pero no se limitan a, sílices incluyendo sílice de combustión, dióxido de titanio, óxido de cinc, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, carbono, carbonato de calcio o cualquier combinación de los mismos. En algunos aspectos, la carga puede ser sílice de combustión hidrófoba que imparte viscosidad relativamente alta a la suspensión y buena resistencia a las partículas secadas por atomización. En otras realizaciones, se pueden usar dos o más cargas.

20 En un aspecto, la carga puede ser cualquier material en forma de partículas, no poroso, sólido, siempre que sea inerte al dihidrocarbilaróxido de magnesio, el hidrocarbilarbonato y el agente de suspensión y permanezca inerte durante las fases posteriores de preparación y uso del catalizador. En un aspecto, las partículas secadas por atomización son descarboxiladas después de su formación y se selecciona cualquier carga para soportar el calentamiento u otras condiciones necesarias para la descarboxilación, halogenación, contacto con cocatalizador y posterior polimerización y otras etapas cualesquiera usadas para preparar y usar el catalizador sólido.

25 Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, sílices, tales como sílice de combustión, dióxido de titanio, óxido de cinc, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, carbono, carbonato de calcio y cualquier combinación de los mismos. Se emplea típicamente sílice de combustión hidrófoba debido a que imparte alta viscosidad a la suspensión y no reacciona de manera química con los otros componentes en el sistema catalítico. Por ejemplo, Cab-O-Sil® TS-610 (Cabot Corporation) es una sílice de combustión típica que se puede usar. En este aspecto, las sílices de baja porosidad tales como las sílices de combustión son especialmente útiles, aunque las sílices adecuadas no están limitadas a las mismas.

30 Las partículas de material de carga son significativamente más pequeñas que el tamaño de la partícula deseada que se tiene que secar por atomización. Por ejemplo, el tamaño de partícula del material de carga puede ser hasta aproximadamente 25% del diámetro de la partícula secada por atomización. En otro aspecto, el tamaño de partícula del material de carga puede ser hasta aproximadamente 20%, hasta aproximadamente 15% o hasta aproximadamente 10% del diámetro de la partícula secada por atomización. Incluso con partículas de carga de mayor tamaño, hay típicamente más de una partícula de carga por partícula de catalizador secada por atomización. Por ejemplo, con una partícula de catalizador de 100  $\mu\text{m}$ , las partículas de carga útiles son típicamente de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  de tamaño o menores.

35 40 45 50 55 Típicamente, se usa el material de carga que es pequeño comparado con la dimensión de la gotita pulverizada o la partícula secada por atomización debido a que las cargas relativamente grandes pueden conducir a la formación de cantidades no deseables de partículas catalíticas muy pequeñas. Las partículas catalíticas demasiado pequeñas pueden contaminar la resina con residuos en forma de partículas que conducen a la formación de geles. Aunque las cargas pequeñas pueden reducir los problemas asociados a la formación de geles, cuando se forman en partículas catalíticas más grandes, pueden surgir problemas relacionados con la difusión durante el posterior procedimiento de activación y polimerización. Por ejemplo, las partículas relativamente grandes y densas pueden dar como resultado la activación del cocatalizador de sólo una región poco profunda de la partícula cerca de su superficie debido a la incapacidad del catalizador para penetrar en las regiones interiores de la partícula. Las partículas grandes y densas también pueden inhibir la difusión de monómeros en la región interior de las partículas catalíticas durante el procedimiento de polimerización.

En esta descripción, el material de carga en forma de partículas puede presentar un tamaño de partícula promedio, esto es un tamaño de partícula  $D_{50}$ , de menor que o igual a aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 0,9  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 0,8  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a



aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 0,6  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 0,4  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 0,3  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 0,08  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 0,05  $\mu\text{m}$ , menor que o igual a aproximadamente 0,02  $\mu\text{m}$  o menor que o igual a aproximadamente 0,01  $\mu\text{m}$ . Un límite de tamaño menor práctico de material en forma de partículas es un tamaño de partícula promedio, esto es un tamaño de partícula  $D_{50}$ , de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,01  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, el material de carga en forma de partículas tiene típicamente un tamaño de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de menor que o igual a aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  o menor que o igual a aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$ . Además, el material de carga en forma de partículas puede oscilar en tamaño de partícula promedio ( $D_{50}$ ) de desde aproximadamente 0,01  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , de aproximadamente 0,02  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 0,9  $\mu\text{m}$ , de aproximadamente 0,05  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 0,7  $\mu\text{m}$ , de aproximadamente 0,08  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ , de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 0,4  $\mu\text{m}$  o de aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 0,3  $\mu\text{m}$ . El material de carga también debería estar sustancialmente exento de agua absorbida, de manera que cualquier reacción adversa entre el material de carga y los componentes sensibles al agua con los que se pondrá en contacto se reducen, minimizan o eliminan. Por ejemplo, cuando se emplean sílices de combustión no tratadas como la carga, pueden ser tratadas de manera química opcionalmente para pasivar grupos hidroxilo superficiales.

La cantidad de carga en términos de porcentaje en peso no es crítica en este aspecto de la descripción. Sin embargo, debido a que los niveles superiores de carga aumentan la viscosidad de la suspensión que se tiene que secar por atomización, las cantidades más útiles de carga pueden indicarse por la viscosidad máxima posible para la mezcla que se tiene que secar por atomización.

En un aspecto, se puede mezclar carga suficiente con la disolución de hidrocárbilcarbonato de magnesio y agente de suspensión para producir una suspensión que contenga de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 40 por ciento en peso del hidrocárbilcarbonato de magnesio o de aproximadamente 2 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso de la carga, en la suspensión. Basándose en el sólido que resulta del secado por atomización, una cantidad particularmente útil de carga es de aproximadamente 4% a aproximadamente 7% de carga en peso en la suspensión. Sin embargo, se pueden usar si así se desea cantidades fuera de estos intervalos.

La suspensión que comprende el compuesto de dihidrocárbilóxido de magnesio carboxilado, la carga, el agente de suspensión y el compuesto de titanio, junto con cualquier compuesto de metal de transición opcional diferente del compuesto de titanio, se seca por atomización. El secado por atomización se puede efectuar por atomización de la suspensión mediante un dispositivo de atomización adecuado. La atomización se efectúa haciendo pasar la suspensión por el atomizador junto con un gas de secado inerte, esto es, un gas tal como nitrógeno o argón que sea no reactivo en las condiciones de atomización empleadas. Puede emplearse una boquilla de atomización o un disco de alta velocidad centrífuga para efectuar la atomización. El flujo volumétrico de gas secante debe exceder considerablemente del flujo volumétrico de la suspensión para efectuar atomización de la suspensión y retirar el agente de suspensión en exceso. Opcionalmente, se puede calentar el gas secante a una temperatura cerca de o mayor que, el punto de ebullición del agente de suspensión en el que se disuelve el hidrocárbilcarbonato de magnesio, por ejemplo, a tan alto como aproximadamente 200 °C, para facilitar la eliminación del disolvente. Sin embargo, si se mantiene el flujo volumétrico de gas secante a un nivel muy alto, es posible emplear temperaturas por debajo del punto de ebullición del agente de suspensión. Si se desea, la suspensión puede calentarse previamente a una temperatura hasta el punto de ebullición del agente de suspensión antes de que se mezcle con el gas secante. En este aspecto, son adecuadas presiones de atomización de desde aproximadamente 6,89 kPa (1 psig) a aproximadamente 1,38 MPa (200 psig). De nuevo, no hay típicamente etapa de descarboxilación adicional después de la etapa de secado por atomización.

La adición de una carga a la suspensión antes del secado por atomización típicamente da como resultado la formación de partículas secadas por atomización sólidas, discretas, que son completas, cohesivas y en su mayoría exentas de recubrimientos huecos y recubrimientos rotos. Aunque no se desea estar limitado por una teoría, parece que la adición de carga mejora la cohesividad de las gotitas líquidas, permitiéndoles así resistir a las fuerzas de cizallamiento por deformación ejercidas sobre ellas durante el secado por atomización. La presencia de una carga también parece proporcionar vacíos en la estructura de las partículas pulverizadas, lo que puede actuar como pasajes por los que el disolvente presente en los mismos puede escapar durante la operación de secado por atomización. Esta característica minimiza probablemente la formación de partículas huecas que se rompen fácilmente durante el secado por atomización y que son indeseables debido al potencial para la introducción de partículas conformadas de manera irregular en el sistema catalítico y el polímero resultante producido de ahí. En este aspecto, la carga puede actuar como un agregado mientras que los sólidos precipitados/cristalizados actúan como un cemento, aumentando la resistencia total o robustez de la partícula de material compuesto de manera muy similar a que la arena aumentará la resistencia del cemento en la forma de mortero.

El compuesto de titanio y el compuesto de metal de transición opcional diferente del compuesto de titanio. Como se usa en esta descripción, el compuesto de titanio y el compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio se refieren a compuestos que son o se puede hacer que sean, activos a la polimerización para la polimerización de olefinas, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a, compuestos de Ti, Zr, Hf y V. Además, el compuesto de metal de transición opcional diferente del compuesto de titanio se selecciona de los

compuestos de los metales de transición de los Grupos 4-6, que incluyen Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo y W. Así, el compuesto de metal de transición opcional diferente del compuesto de titanio puede ser un compuesto de titanio que sea diferente del compuesto de titanio no opcional. Por lo tanto, cualquier compuesto de titanio que se describe puede usarse como el denominado "compuesto de titanio" o como el compuesto de metal de transición opcional diferente del compuesto de titanio. No se usa ningún término para referirse a un componente de magnesio tal como dihidrocarbilo de magnesio o materiales de dihidrocarbilo de magnesio que constituyan la estructura de soporte básica de la partícula de precursor catalítico.

Los precursores catalíticos útiles pueden formarse por un procedimiento que comprende poner en contacto el dihidrocarbilo de magnesio con el compuesto de titanio y el compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio en una suspensión que se tiene que secar por atomización, secando por atomización después la suspensión. Por ejemplo, una combinación de  $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$  y  $ZrCl_4$  puede copulverizarse con el componente de magnesio.

El compuesto de titanio y el compuesto de metal de transición (diferentes del compuesto de titanio) pueden suministrarse en una variedad de composiciones. Cualquier compuesto de titanio que se proporcione en esta descripción puede seleccionarse para uso como el denominado compuesto de titanio o como el compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio. En este aspecto, los compuestos adecuados de titanio que son útiles en la preparación de los componentes catalíticos incluyen, pero no se limitan a, haluros de titanio y haloalcoholes correspondiendo a la siguiente fórmula general  $Ti(OR^3)_aX_{4-a}$ ,  $Ti(OR^3)_aY_{4-a}$  o cualquier combinación de los mismos, donde:

X es un haluro;

a en cada caso es independientemente un número entero de 0 a 4;

Y se selecciona independientemente de un ligando aniónico ligado a oxígeno diferente de  $OR^3$  o un ligando aniónico ligado a nitrógeno, teniendo cualquiera de los cuales hasta 20 átomos de carbono;

$R^3$  en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, donde cualquier sustituyente en  $R^3$  es independientemente un haluro o un alcóxido.

En un aspecto, típicamente  $R^3$  es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Además,  $R^3$  puede ser un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido, tal como un metilo, etilo, butilo, hexilo, fenilo, decilo, naftilo o dodecilo, no sustituido, uno sustituido de haluro o uno sustituido de alcóxido, y similares. Además, no es necesario que a sea un número entero, ya que las combinaciones de compuestos precursores tales como  $Ti(OR^3)_4$  y  $TiX_4$  en varias relaciones pueden proporcionar valores no enteros de a. Así, puede emplearse cualquier combinación o mezcla de compuestos de titanio si se desea.

En el compuesto de titanio de fórmula  $Ti(OR^3)_aY_{4-a}$ , Y se selecciona independientemente de un ligando aniónico ligado a oxígeno diferente de  $OR^3$  o un ligando aniónico ligado a nitrógeno, teniendo cualquiera de los mismos hasta 20 átomos de carbono; a es un número entero de 0 a 4 y  $R^3$  en cada caso es independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, que pueden ser no sustituidos, sustituidos de haluro o sustituidos de alcóxido. Los ejemplos de ligandos Y aniónicos ligados a oxígeno incluyen, pero no se limitan a, arilóxidos, alcoxiaminas, carboxilacetatos, diolatos, carboxilatos y similares, teniendo cada uno de los cuales hasta 20 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de ligandos ligados a oxígeno incluyen, pero no se limitan a, fenóxido, 2,6-dimetilfenóxido, acetilacetato, etilacetato y 2-etilhexano-1,3-diolato. Los ejemplos de ligandos aniónicos ligados a nitrógeno incluyen, pero no se limitan a, amino ( $NH_2$ ), alquilamino, dialquilamino, arilamino, diarilamino, alquilarilamino, alquilimina, arilimina y similares. Los ejemplos específicos de ligandos aniónicos ligados a nitrógeno incluyen, pero no se limitan a,  $NHMe$ ,  $NMe_2$ ,  $NHEt$ ,  $NEt_2$  y  $NHPh$ .

En un aspecto más, el compuesto de titanio y el compuesto de metal de transición (diferente del compuesto de titanio) pueden seleccionarse de diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetraquis(2-etilhexóxido) de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, etóxido isopropóxido bis(acetilacetato) de titanio, isobutóxido isopropóxido bis(acetilacetato) de titanio, titanato de diisopropoxi-bis-etilacetato, titanato de diisobutoxi-bis-etilacetato, tetraquis(2-etilhexano-1,3-diolato)titanio o cualquier combinación de los mismos.

Esta descripción también proporciona el uso óptimo de un compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio como un componente en la composición catalítica. En este aspecto, el compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio puede seleccionarse de  $Zr(OR^4)_bCl_{4-b}$ ,  $Hf(OR^4)_bCl_{4-b}$ ,  $VOCl_3$  o cualquier combinación de los mismos, donde b es un número entero de 0 a 4 y  $R^4$  es en cada caso un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Típicamente, el compuesto de metal de transición se selecciona de estos compuestos de circonio, hafnio o vanadio, aunque esto no se requiera.

Según otro aspecto de esta descripción, el compuesto de titanio y el compuesto de metal de transición (diferente del compuesto de titanio) pueden seleccionarse de haloalcoholes de titanio, teniendo ambos ligandos haluro y alcóxido, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono por grupo alcoholato (alcóxido). Como ejemplo, tales compuestos

incluyen, pero no se limitan a,  $Ti(OCH_3)Cl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_4H_9)Cl_3$ ,  $Ti(OC_6H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_6H_{13})Br_3$ ,  $Ti(OC_8H_{17})Cl_3$ ,  $Ti(OCH_3)_2Br_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_8H_{17})_2Br_2$ ,  $Ti(OCH_3)_3Br$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ ,  $Ti(OC_6H_{13})_3Br$ ,  $Ti(OC_8H_{17})_3Cl$  y cualquier combinación de los mismos. En este aspecto, el material de partida para formar los compuestos de haluro - alcóxido de titanio (haloalcoholatos) puede ser compuestos de haluro de titanio, por ej.,  $TiCl_4$  o  $TiBr_4$ , que se ponen en contacto con alcoholes y experimentan sustitución de al menos un ligando haluro con un ligando alcoholato. En un aspecto más, los compuestos de titanio proporcionados en esta descripción pueden ser halogenados, típicamente clorados, en la etapa de halogenación posterior. Así, el compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio que se especifica en la presente memoria pueden seleccionarse de un compuesto de titanio con la fórmula  $Ti(OR^5)_cX^1_{4-c}$  o cualquier combinación de compuestos de esta fórmula, donde  $X^1$  es Cl, Br o I; c es un número entero de 0 a 3 y  $R^5$  es en cada caso un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

En otros aspectos, cualquier compuesto que contiene titanio, el compuesto de titanio o el compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio, puede ser un compuesto de titanio reducido, tal como un haluro de titanio reducido. Los haluros de titanio reducidos útiles siguen en general la fórmula  $TiX^2_d$  donde  $X^2$  es un haluro, típicamente Cl, Br o I y d oscila de mayor que 0 a menor que 4. En este aspecto, los compuestos que contienen titanio reducidos pueden tener titanio en los estados de oxidación formal +3, incluyendo por ejemplo, un compuesto seleccionado de  $TiCl_3$ ,  $TiBr_3$ ,  $TiI_3$  o combinaciones de los mismos.

La cantidad de compuestos de metal de transición, significando la combinación del compuesto de titanio y el compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio, usada en la preparación de precursores catalíticos puede variar ampliamente dependiendo del tipo de catalizador deseado. En un aspecto, por ejemplo, la relación molar de magnesio a los moles totales de compuesto o compuestos de metal de transición puede ser hasta 60, hasta 30, hasta 20, hasta 15 o hasta aproximadamente 10. En un aspecto más, por ejemplo, la relación molar de magnesio a los moles totales de compuesto o compuestos de metal de transición puede ser tan baja como 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, aproximadamente 10 o cualquier intervalo en medio. En general, la relación molar de magnesio a los moles totales de compuesto o compuestos de metal de transición puede ser de 1 a 10, de 2 a 8 o de 3 a 6.

En un aspecto más, la relación molar de compuesto de titanio al compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio, usado en la preparación de precursores catalíticos también puede variar ampliamente. Por ejemplo, la relación molar del compuesto de titanio al compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio puede oscilar de 10:1 a 0,5:1, de 7:1 a 0,75:1 o de 5:1 a 1:1.

Secado por atomización. El método de secado por atomización usado para preparar los componentes catalíticos produce partículas resistentes a la abrasión, sustancialmente esféricas, discretas, con una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha. Ajustando la velocidad de la rueda del atomizador o el tamaño de los orificios de la boquilla del atomizador empleada durante el secado por atomización, es posible obtener partículas con un tamaño de partícula promedio de 2  $\mu m$  a 200  $\mu m$ , típicamente de 5  $\mu m$  a 50  $\mu m$  o de 10  $\mu m$  a 30  $\mu m$ .

Las partículas secadas por atomización sólidas, finales, producidas de acuerdo con este método pueden contener componentes que sean aceites o líquidos por su propia naturaleza, al tiempo que retengan una estructura sólida. Aunque no se desea estar limitados por la teoría, se cree que esta característica está favorecida por la presencia de la carga de material en forma de micropartículas y el componente de magnesio. El conjunto resultante sirve como un componente sólido y aglutinante y forma la partícula sólida porosa, que tiene suficiente integridad estructural para mantenerse junta en una estructura sólida. Las superficies BET de la composición catalítica resultante se indican en los Ejemplos 1-4. Además, el número, la cantidad y las relaciones molares de los compuestos metálicos pueden ajustarse asimismo por la composición de la suspensión, en el caso de que los componentes se seleccionen para evitar, minimizar o controlar cualquier reacción no deseada de cualquier componente con el disolvente u otros componentes de la suspensión que interferirían en el procedimiento de secado por atomización, la solidificación de las partículas secas o la utilidad del material para su uso final deseado. Por ejemplo, las reacciones no deseadas podían incluir envenenamiento del catalizador; ablandamiento en exceso de las partículas o fragilidad de las partículas.

El agente halogenante. Como se proporciona en esta descripción, el precursor catalítico en forma de partículas sólidas se halogena parcialmente para formar el precatalizador que se pondrá en contacto con posterioridad como un cocatalizador de activación tal como un compuesto de trialkilaluminio, para formar el catalizador activo. Así, aunque la halogenación incluyendo cloración de los precursores catalíticos de esta descripción puede realizarse de cualquier manera, la halogenación en condiciones más forzadas da como resultado típicamente un catalizador que produce un polímero de distribución de peso molecular más estrecha con menos de la cola de peso molecular alto, mientras que la halogenación bajo condiciones menos forzadas proporciona un catalizador que produce un polímero de distribución de peso molecular estrecha más amplia, incluyendo más de una cola de peso molecular alto. Las condiciones forzadas incluyen aumentar la tendencia o la resistencia inherente de halogenación del agente de halogenación, específicamente la tendencia a intercambiar alcóxido por ligandos haluro/cloruro, aumentando la cantidad o la concentración relativa del agente o aumentando la temperatura de reacción empleada en la reacción de halogenación. En este aspecto, por ejemplo, se espera que usar un agente de cloración relativamente fuerte tal como  $EtAlCl_2$  o aumentar la temperatura de reacción usada con el agente de cloración proporcione más sitios

catalíticos que formen un polímero con una distribución de peso molecular más estrecha con menos de la cola de alto peso molecular.

5 Las cloraciones se pueden realizar en una sola fase. En un aspecto, debido a que se puede desear la cloración parcial del número total de sitios disponibles que son susceptibles de cloración, la reacción de cloración se realiza en condiciones relativamente suaves, como se define en esta descripción. En un aspecto, cuando se realiza una halogenación en una sola fase, si se desea la halogenación parcial de los sitios catalíticos, se puede poner en contacto el precursor catalítico en forma de partículas sólidas con al menos un agente halogenante fuerte en condiciones que halogenen parcialmente el precursor catalítico.

10 La halogenación puede incluir cloración. Como se describe, condiciones "suaves" se refiere a poner en contacto el precursor con un agente halogenante en condiciones que conducen a halogenación parcial, más bien que exhaustiva, del precursor catalítico. Esto es, las condiciones suaves conducen a cloración parcial (u otra halogenación) del número total de sitios disponibles que son susceptibles de cloración. Por el contrario, condiciones "forzadas" o "fuertes" se refiere a poner en contacto el precursor con un agente halogenante en condiciones que conducen a halogenación exhaustiva, más bien que parcial, del precursor catalítico. Esto es, las condiciones forzadas conducen a cloración exhaustiva (u otra halogenación) del número total de sitios disponibles que son susceptibles de cloración. Por ejemplo, un aspecto de esta descripción proporciona que la etapa de halogenación de manera parcial comprenda poner en contacto las partículas sólidas de precursor catalítico con el agente o los agentes halogenantes a una temperatura de 35°C a 90°C, de 35°C a 80°C, de 35°C a 70°C, de 35°C a 60°C o de 35°C a 50°C. La halogenación se lleva a cabo típicamente de 35°C a 70°C.

20 Los agentes de halogenación o de cloración suaves y fuertes se usan para describir la tendencia inherente relativa del agente a experimentar intercambio de ligando haluro con el producto o la mezcla de contacto secada por atomización, particular, que se somete a halogenación. Se pueden seleccionar agentes de cloración suaves de un compuesto con la fórmula  $X^3_eER^6_f$ ,  $X^3_e(OR^6)_f$  o cualquier combinación de los mismos, donde:

$X^3$  es Cl, Br o I;

25 E es C, Si, Ge, Sn, Ti, B, Al, Ga o In;

$R^6$  en cada caso es independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono;

e es un número mayor que o igual a 1 y

e + f es la valencia de E.

30 Los agentes de cloración suaves de las fórmulas  $X^3_eER^6_f$  y  $X^3_e(OR^6)_f$  pueden ser compuestos oxifílicos no reductores que sean capaces de intercambiar un cloruro por un ligando hidrocarbilo. Típicamente, a es 1 ó 2 y b es la valencia de E menos a en las fórmulas  $X^3_eER^6_f$  y  $X^3_e(OR^6)_f$ .

Ejemplos específicos de agentes halogenantes suaves incluyen, pero no se limitan a:

35 a)  $(CH_3)_2SiCl_2$ ,  $(CH_3)_3SiCl$ ,  $(CH_3O)_3SiCl$ ,  $(C_2H_5O)_3SiCl$ ,  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $(C_2H_5O)_3TiCl$ ,  $(C_2H_5O)_2TiBr_2$ ,  $(C_3H_7O)_3TiCl$ ,  $(C_3H_7O)_2TiCl_2$ ,  $(C_4H_9O)_3TiCl$ ,  $(C_4H_9O)_2TiCl_2$ ,  $(C_6H_{13}O)_3TiCl$ ,  $(C_6H_{13}O)_2TiCl_2$ ,  $(C_6H_{13}O)_2TiBr_2$ ,  $(CH_3)_2AlCl$ ,  $(C_2H_5)_2AlCl$  o cualquier combinación de los mismos;

b)  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $C_6H_5Cl$  o cualquier combinación de los mismos;

c) una mezcla de  $Ti(OR^7)_4$  y  $TiX^4_4$  en cualquier relación que proporcione un reactivo con una fórmula nominal  $Ti(OR^7)_gX^4_{4-g}$ , donde  $R^7$  es en cada caso un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono,  $X^4$  es un haluro y g es un número de 0,2 a 3,8 o

40 d) cualquier combinación de los mismos.

Otro aspecto más de esta descripción proporciona al menos un agente halogenante relativamente fuerte, que puede usarse en condiciones suaves al mismo tiempo que el primer agente halogenante suave o sin un agente halogenante suave. Ejemplos específicos de agentes halogenantes fuertes incluyen, pero no se limitan a  $R^8AlCl_2$ ,  $R^8Al_2Cl_3$  o cualquier combinación de los mismos, donde  $R^8$  en cada caso es independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Entonces se emplea  $TiCl_4$  en la cloración de la segunda fase, la relación molar de titanio a magnesio puede ser de aproximadamente 0:1 a aproximadamente 3:1 o de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 2:1, aunque estas relaciones no son críticas.

50 Como se ilustra previamente, en algún aspecto el compuesto de titanio y el compuesto de metal de transición opcional diferente del compuesto de titanio, puede seleccionarse cada uno de entre los compuestos representados por la misma fórmula general de los compuestos de titanio. Por ejemplo, los compuestos de titanio adecuados que pueden servir para cada fin incluyen, pero no se limitan a, los compuestos que tienen la fórmula general  $TiX^5_h(OR^9)_4$ , donde h es un número entero de 0 a 4, inclusive,  $X^5$  es cloruro o bromuro y  $R^9$  es en cada caso un ligando hidrocarbilo que tiene hasta 10 átomos de carbono. Típicamente, h es un número entero de 1 a 4. Ejemplos de

compuestos de titanio halogenados que pueden actuar tanto como el compuesto de titanio como el compuesto de metal de transición opcional diferente del compuesto de titanio incluyen, pero no se limitan a,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{Hg})_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$  o cualquier combinación de los mismos.

5 Las composiciones de Mg/Ti/metal que se reúnen por secado por atomización se halogenan para proporcionar el precursor catalítico halogenado, que se activa con posterioridad con un cocatalizador para proporcionar el catalizador activo. En un aspecto, los precursores catalíticos activos tendrán una relación Mg/Ti molar (atómica) de al menos 3. En un aspecto, la relación Mg/Ti molar (atómica) en el precursor catalítico puede ser de 3 a 7, de 3 a 6 o de 3 a 6. Este aspecto de la descripción se ilustra en los Ejemplos.

10 Aunque no limitados por la teoría, se cree que el uso de procedimientos de cloración "no demasiado suaves" y "no demasiado fuertes" son útiles para generar los entornos mixtos para los sitios activos, esto es, está presente más de un tipo de sitio activo en o sobre el catalizador que proporciona el producto polimérico. Típicamente, se aplica cloración con exceso de cloruro sobre el requerido por la valencia del metal en condiciones suaves, de manera que no tiene lugar cloración exhaustiva. De nuevo, aunque no limitados por la teoría, se cree que en este aspecto la cloración específica con agentes clorantes incorpora titanio ligado a la red de óxido o alcóxido de metal.

15 Preparación y uso del catalizador.

Se puede usar cualquiera de los precursores catalíticos en forma de partículas que comprenden dihidrocarbiloóxido de magnesio y al menos un compuesto de metal de transición para generar el catalizador activo como sigue. Los precursores catalíticos preparados de acuerdo con esta descripción se tratan típicamente con un cocatalizador activante para generar el catalizador activo. El precursor de catalizador halogenado se puede tratar con el cocatalizador activante en cualquier punto después de la operación de secado por atomización. Por ejemplo, el precursor catalítico halogenado se puede tratar con el cocatalizador activante en el conducto que alimenta el precursor catalítico halogenado al reactor. Además, el precursor se puede activar antes de cualquier tratamiento opcional con un ácido de Lewis o un agente alquilante o en otro aspecto, el precursor se puede tratar con el cocatalizador después de cualquier tratamiento con ácido de Lewis o agente alquilante opcional. Los cocatalizadores activantes típicos incluyen los compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula general  $\text{AlR}^{10}_3$ , donde  $\text{R}^{10}$  en cada caso es independientemente un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono y se sustituyen opcionalmente con uno o más sustituyentes que son inertes en las condiciones de reacción de polimerización empleadas. Los cocatalizadores ejemplares incluyen, por ejemplo,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$  o cualquier combinación o mezcla de los mismos.

30 Se puede añadir cocatalizador al reactor de polimerización para activar el precursor catalítico. La composición de precursor catalítico y el cocatalizador se pueden alimentar al reactor por conductos de alimentación separados o se suministra una suspensión de aceite de parafina del catalizador y el cocatalizador en un conducto de alimentación al reactor. Alternativamente, se puede tratar una suspensión de aceite de parafina de la composición de precursor con el cocatalizador y se puede alimentar la suspensión resultante al reactor. También se puede pulverizar el cocatalizador en el reactor como el componente puro o en la forma de una disolución del mismo en un disolvente hidrocarbonado tal como isopentano, hexano o aceite de parafina. Esta disolución normalmente puede contener de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 por ciento en peso de la composición de cocatalizador. También se puede añadir el cocatalizador al reactor en forma sólida, siendo absorbido sobre un soporte. Por ejemplo, el soporte puede contener aproximadamente 10 a aproximadamente 50 por ciento en peso del activador para este fin. El cocatalizador adicional se puede añadir al reactor en cantidades tales que se produzca, en el reactor, una relación Al/Ti molar total de aproximadamente 10, aproximadamente 15, aproximadamente 25, aproximadamente 35, aproximadamente 45, aproximadamente 60, aproximadamente 100 o aproximadamente 200 a 1. En aspectos adicionales, la relación puede ser aproximadamente 250 o aproximadamente 400 a 1. Las cantidades adicionales de compuesto activador añadidas al reactor activan además el catalizador soportado. Aspectos adicionales de formación de catalizador por activación del cocatalizador se describen en la Publicación PCT de Patente Internacional N° WO 2001/05845 (Jorgensen).

Pueden usarse diversos ejemplos o realizaciones de los catalizadores descritos previamente en polimerizaciones en disolución, suspensión o fase gaseosa. Se pueden preparar catalizadores para uso en polimerización en suspensión según cualquier técnica adecuada. Por ejemplo, dichos catalizadores se preparan de la misma manera que los usados en polimerizaciones en fase gaseosa. Las condiciones de polimerización en suspensión incluyen la polimerización o copolimerización de olefinas, diolefinas, cicloolefinas  $\text{C}_2$  a  $\text{C}_{20}$  o cualquier mezcla o combinación de los mismos en un disolvente alifático a una temperatura por debajo de esa a la que el polímero es fácilmente soluble en presencia del catalizador soportado. Los procedimientos en fase de suspensión adecuados para homopolimerización y copolimerizaciones de etileno con  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_8$ , tales como por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno, también pueden realizarse con los catalizadores.

Las reacciones de polimerización se realizan típicamente poniendo en contacto una corriente de etileno, en un procedimiento en fase gaseosa, tal como en el procedimiento de lecho fluido descrito infra, con una cantidad catalíticamente eficaz de la composición de precursor completamente activado (el catalizador) a una temperatura y a una presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización. Las polimerizaciones se realizan típicamente en condiciones que buscan minimizar o eliminar las cantidades detectables de venenos del catalizador tales como

humedad, oxígeno, CO, CO<sub>2</sub> y acetileno. Los catalizadores descritos en la presente memoria son adecuados para la polimerización de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> incluyendo homopolímeros y copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas tales como, 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno o con monómeros de dieno tales como 1,3-butadieno. En general, la reacción se puede realizar en condiciones cualesquiera adecuadas para polimerizaciones de tipo Ziegler-Natta realizadas en condiciones en suspensión o en fase gaseosa. Tales procedimientos se usan comercialmente para la producción de (todos por sus siglas en inglés) polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de densidad muy baja (VLDPE) y polietileno de densidad baja lineal (LLDPE). En general, las densidades del polietileno pueden oscilar de aproximadamente 0,87 a aproximadamente 0,975 g/cm<sup>3</sup>.

Se puede usar un sistema de reacción de lecho fluidizado en polimerizaciones en fase gaseosa usando los catalizadores descritos. Los sistemas de reacción de lecho fluido se describen con detalle en las Patentes de EE.UU. N° 4,302.565; 4.379.759 y 7.160.833.

Resinas de polietileno generadas usando los catalizadores.

Las resinas de polietileno preparadas a partir de muchos catalizadores Ziegler-Natta de la fórmula general MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>3</sub> o 4 presentan típicamente una distribución de peso molecular M<sub>p</sub>/M<sub>n</sub> de aproximadamente 3,2 a aproximadamente 4,5. De manera similar, estas resinas se caracterizan por una relación de flujo de la masa fundida I<sub>2</sub>/I<sub>1</sub> de aproximadamente 25 a aproximadamente 32. Sin embargo, estos catalizadores no proporcionan una cola de alto peso molecular dentro de la distribución de peso molecular de la resina de polietileno resultante. Se proporcionan esos polímeros, como se ilustra en las FIGS. 1 y 2 y los Ejemplos proporcionados.

Por otra parte, los métodos permiten que se ajuste la cola de alto peso molecular y la distribución de PM en la cola. El secado por atomización de una sola etapa de mezclas de hidrocarbilarcarbonatos de magnesio con compuestos de titanio conduce a precursores catalíticos redondos, sólidos, que, después de la cloración, pueden usarse para formar catalizadores de Ziegler-Natta que produzcan resinas con una cola de alto peso molecular centrada cerca de un peso molecular de un millón. Algunas resinas son similares a las descritas en la Patente de EE.UU. 5.124.298 (Job). Si se desea, se pueden añadir componentes de metal activos de polimerización adicional a la suspensión de secado por atomización además de, o incluso como sustitutos por el componente de titanio, para obtener colas de peso molecular alto con arquitecturas moleculares diseñadas, muy específicas.

Por otra parte, la composición catalítica puede regularse para proporcionar la cantidad deseada de metales y cargas eligiendo la composición apropiada en la suspensión que se tiene que secar por atomización. La suspensión secada por atomización puede ajustarse de manera continua. La cantidad del componente activo a la polimerización añadido puede elegirse para proporcionar una actividad del catalizador que se adapte a las necesidades del procedimiento de polimerización y se pueden añadir cargas inertes para que gane masa la partícula y proporcionar porosidad. La naturaleza no cristalina, vítrea, del componente de hidrocarbilarcarbonato de magnesio que forma la matriz de la disolución sólida de componentes de metal en la partícula secada por atomización permite embeber los componentes de metal de transición sólidos o líquidos, incluso en ausencia de una reacción química entre el componente de la matriz de magnesio y el titanio u otro componente de metal de transición.

Las resinas de polietileno generadas usando los catalizadores proporcionados presentan una amplia utilidad. Por ejemplo, los artículos fabricados hechos de las presentes resinas de polietileno pueden prepararse usando todas las técnicas de tratamiento de poliolefinas convencionales. Los artículos útiles incluyen, pero no se limitan a, películas (por ejemplo, fundidas, sopladas y recubiertas por extrusión), fibras (por ejemplo, fibras cortadas, incluyendo uso de un polímero olefínico descrito aquí como al menos un componente que comprende al menos una porción de la superficie de las fibras), fibras entreteladas o fibras sopladas fundidas (usando, por ejemplo, sistemas como se describe en las Patentes de EE.UU. N° 4.663.220 (Wisneski et al.), 4.668.566 (Braun) o 4.322.027 (Reba) y fibras hiladas en gel (por ejemplo, el sistema descrito en la Patente de EE.UU. N° 4.413.110 (Kavesh et al.), telas tanto tejidas como no tejidas (por ejemplo, telas hidrogenmarañadas como se describe en la Patente de EE.UU. N° 3.485.706 (Evans) o estructuras hechas de tales fibras (incluyendo, por ejemplo, mezclas de estas fibras con otras fibras, tales como PET o algodón) y artículos moldeados (por ejemplo, hechos usando un procedimiento de moldeado por inyección, un procedimiento de moldeado por soplado o un procedimiento de rotomoldeado). Los polímeros descritos en la presente memoria también son útiles para operaciones de recubrimiento de hilos y cables, así como en extrusión de láminas para operaciones de formación al vacío.

Esta descripción se ilustra además por los siguientes ejemplos, que no se deben interpretar de ningún modo como limitaciones impuestas dentro del alcance de cualquier invención descrita en esta descripción.

A menos que se indique de otro modo, todas las manipulaciones se realizan en una atmósfera inerte tal como dinitrógeno seco, y todos los disolventes usados típicamente se secan previamente a su uso usando técnicas clásicas. Los reactivos se obtienen de fuentes comerciales tales como Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin) y se usan como se reciben o se purifican usando técnicas clásicas cuando sea necesario. Cuando se usa un compuesto de metal de haluro-alcóxido mixto particular en una preparación, el compuesto puede obtenerse de fuentes comerciales, preparado de acuerdo con técnicas de la bibliografía o se puede preparar combinando el correspondiente haluro de metal binario (por ejemplo, HfCl<sub>4</sub>) y el correspondiente alcóxido de metal homoléptico (por ejemplo, Hf(OEt)<sub>4</sub>) en una relación molar apropiada, en un disolvente adecuado.

A menos que se indique de otro modo, cuando se describe o se reivindica un intervalo de cualquier tipo, por ejemplo, un intervalo de porcentajes en peso, tamaños de partícula, periodos de tiempo y similares, se desea describir o reivindicar individualmente cada posible número que pueda incluir razonablemente dicho intervalo, incluyendo cualquier subintervalo incluido en el mismo. Por ejemplo, cuando los solicitantes describen o reivindican un porcentaje en peso puede ser de aproximadamente 30% a aproximadamente 40%, el propósito de los solicitantes es describir o reivindicar individualmente cada posible número que pueda incluir dicho intervalo, consistente con la descripción en la presente memoria. Así, por la descripción de que un porcentaje en peso puede ser de aproximadamente 30% a aproximadamente 40%, los solicitantes intentan enumerar que el porcentaje en peso puede ser aproximadamente 30%, aproximadamente 31%, aproximadamente 32%, aproximadamente 33%, aproximadamente 34%, aproximadamente 35%, aproximadamente 36%, aproximadamente 37%, aproximadamente 38%, aproximadamente 39% o aproximadamente 40%, incluyendo cualquier intervalo, subintervalo o combinaciones de los mismos entre los valores descritos. De acuerdo con esto, los solicitantes se reservan el derecho de disponer fuera o excluir cualquier miembro individual de cualquier dicho grupo, incluyendo cualquier subintervalo o combinaciones de subintervalos dentro del grupo, que puede reivindicarse de acuerdo con un intervalo o en cualquier manera similar, si por alguna razón los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida total de la descripción, por ejemplo, para justificar una referencia los solicitantes desconocen el momento de la presentación de la solicitud.

El término morfología o forma "sustancialmente esférica" se refiere a un cuerpo tridimensional que tiene una relación entre dimensiones (relación de su eje largo a eje corto) entre 1 y 1,5 o entre 1 y 1,25.

El término "sustancialmente exento de agua absorbida", cuando se refiere al material de carga, indica que el material de carga está suficientemente seco para reducir, minimizar o eliminar cualquier reacción adversa entre el material de carga y los componentes sensibles al agua en los que se pondrá en contacto. Por lo tanto, esta característica depende del grado de sensibilidad a la humedad de los componentes con que la carga se pondrá en contacto. En un aspecto, "sustancialmente exento de agua absorbida" significa menos de 1%, menos de 0,1%, menos de 0,01% o menos de 0,001% en peso de agua.

Los reactivos de metal de transición podían obtenerse de fuentes comerciales o se preparan de acuerdo con procedimientos de laboratorio clásicos. Como ejemplo, los compuestos que tienen la fórmula  $Ti(OR^3)_2Y_2$  según la descripción que se obtienen fácilmente de fuentes comerciales incluyen bis(acetilacetato)diisopropóxido de titanio (17927-72-9), seleccionado de tetraisopropóxido de titanio (546-68-9), tetraquis(2-etilhexóxido) de titanio (1070-10-6), tetra-n-propóxido de titanio (3087-37-4), bis(acetilacetato)etóxido isopropóxido de titanio (445-398-76-5), bis(acetilacetato)isobutoxido isopropóxido de titanio (97281-09-9), titanato de diisopropoxi-bis-etilacetato (27858-32-8), titanato de diisobutoxi-bis-etilacetato (83877-91-2) y tetraquis(2-etilhexano-1,3-diolato)titanio (5575-43-9).

El método de secado por atomización empleado para preparar las partículas de precursor catalítico descritas en la presente memoria se describe en las Patentes de EE.UU. N° 6.982.237 (Wagner, et al.); 6.806.221 (Wagner, et al.) y 7.160.833 (Wagner, et al.). El equipo de secado por atomización específico usado es un atomizador Büchi Modelo 190, como se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.672.669 (Wasserman, et al.).

Las propiedades de los polímeros producidos de acuerdo con los Ejemplos se determinan por los siguientes métodos de ensayo.

El índice de fusión ( $I_F$  o  $I_2$ ) se determina según ASTM D-1238, Condición E, medido a 190°C, usando una carga aplicada de 2,16 kilogramos (kg) e indicado como gramos por 10 minutos.

El índice de fusión de carga alta ( $I_{FCA}$  o  $I_{2O}$ ) se determina según ASTM D-1238, Condición E, medido a 190°C, usando un peso de 21,6 kilogramos e indicado como gramos por 10 minutos.

El Caudal de Masa Fundida (CMF) es la relación del Índice de Fusión de Carga Alta ( $I_{FCA}$  o  $I_{21}$ ) al índice de fusión ( $I_F$  o  $I_2$ ). Este valor en general se correlaciona con la distribución de peso molecular del polímero producto, con menor CMF que indica distribuciones de peso molecular más estrechas.

Algunos polímeros se caracterizan por  $I_5$ , que se determina de acuerdo con una manera análoga a  $I_2$  según ASTM D-1238 a 190°C, excepto que  $I_5$  se mide usando una carga aplicada de 5,0 kilogramos en vez de la carga aplicada de 2,16 kilogramos usada para medir  $I_2$ .  $I_2$  se indica como gramos por 10 minutos.

Se puede medir la productividad catalítica reduciendo a cenizas una muestra de la resina producto y determinando el porcentaje en peso de ceniza obtenido. La cantidad de Ti en la ceniza puede determinarse por espectroscopía ICP (plasma acoplado inductivamente, por sus siglas en inglés). La productividad se puede expresar en términos de partes por millón de Ti en el polímero. Alternativamente, la cantidad de Ti residual en la resina puede medirse usando fluorescencia de rayos X. Se prepara una placa de resina y se compara la medición a una curva estándar. La curva estándar se prepara usando resinas en las que se ha analizado Ti residual usando el método de ICP.

Se miden los finos y se indican como porcentaje en peso de partículas poliméricas que pasan por un tamiz estándar de EE.UU. de malla 120.

Se calcula el tamaño de partícula de la resina promedio de datos de análisis del tamiz según ASTM D-1921, Método A, usando una muestra de 500 g. Los cálculos se basan en fracciones en peso retenidas en las rejillas.

La densidad volumétrica se mide según ASTM D-1895, Método B.

5 Se determina el tamaño de partícula del soporte o catalizador y se indica como sigue. Como se usa en la presente memoria, el término D10, D50 y D90 indica los respectivos percentiles de distribución de tamaño de partícula normal logarítmica determinada mediante un analizador de tamaño de partícula Malvern Mastersizer® 2000 usando disolvente de hexano. Así, por ejemplo, las partículas catalíticas que tienen un D50 de 25 µm tienen un tamaño de partícula de la mediana de 25 µm. Un D90 de 45 µm indica que el 90% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que 45 µm y un D10 de 8 µm indica que el 10% de las partículas tienen un tamaño de partícula menor que 8 µm. La anchura o estrechez de una distribución de tamaño de partícula puede proporcionarse por su extensión, que se define como (D90-D10)/(D50).

15 La sílice de combustión que se usa como carga es Cab-O-Sil® TS-610 (Cabot Corporation), que tiene una longitud de partícula promedio nominal (agregado) de 0,2-0,3 µm. El TiO<sub>2</sub> que se usa como carga se obtiene en Aldrich Chemical Company (Aldrich N° 224.227; rutilo) y presenta un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 1 µm. El tamaño de partícula nominal de este material es menor que 5 µm.

Los Ejemplos Comparativos de indican por el uso de "Comp." antes del número del ejemplo.

### Ejemplos

#### Ejemplos 1-4

Preparación de precursores catalíticos en forma de partículas secados por atomización (copulverizaciones).

20 El siguiente método preparativo general se usa para preparar los precursores catalíticos en forma de partículas secados por atomización de los Ejemplos 1-4 proporcionados en la Tabla 1 y es aplicable en general a todos los precursores catalíticos en forma de partículas secados por atomización de esta descripción.

25 Para los Ejemplos 1-4, se emplean los siguientes componentes: componente de magnesio, etóxido de magnesio tratado a saturación con CO<sub>2</sub>; compuesto de titanio, diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio (Aldrich Chemical Co.); compuesto de metal de transición diferente de compuesto de titanio, tetracloruro de hafnio; carga, Cab-O-Sil® TS-610 (Cabot Corporation). Los Ejemplos 1-4 se preparan usando equipo de secado por atomización en la Patente de EE.UU. N° 7.160.833 (Wagner et al.).

30 Se prepara una suspensión por combinación del etanol, la fuente de magnesio, la fuente de titanio, y opcionalmente la segunda fuente de metal como se indica en la Tabla 1. Esta mezcla se prepara por agitación de los componentes de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 horas. Cuando la fuente de magnesio es etóxido de magnesio como en los Ejemplos 1-4, el Mg(OEt)<sub>2</sub> se solubiliza primero a medida que se convierte en etilcarbonato de magnesio en el tratamiento de la suspensión de Mg(OEt)<sub>2</sub> a saturación con CO<sub>2</sub>. Alternativamente, se podían usar otros agentes solubilizantes como se describe en las Patentes de EE.UU. N° 5.604.172 (Wagner, et al.) y 5.034.361 (Job, et al.). Se añade la carga de sílice de combustión Cab-O-Sil® TS-610 (Cabot Corporation) a la suspensión, después de lo cual se seca por atomización la suspensión en un atomizador de rueda rotatoria desde aproximadamente 15 kg/h a aproximadamente 20 kg/h de alimentación de la suspensión en las condiciones de tratamiento indicadas en la Tabla 1. Las partículas esféricas, sueltas, que tienen una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecho se obtienen de este procedimiento. Un fotomicrografo típico de las partículas precursoras preparadas de esta manera se muestra en la FIG. 1. La rueda del atomizador utilizada en estos ejemplos tiene un diámetro de 120 mm y cuatro boquillas igualmente espaciadas para salida de la suspensión. El 100% de la velocidad es 2.513 rad/s (24.000 RPM).

Tabla 1. Método preparativo general y caracterización de partículas de precursores catalíticos en forma de partículas secadas por atomización de los Ejemplos 1-4.

Parámetro	Ejemplo N°			
	1	2	3	4
Reactivo				
Etanol, kg	12,64	17,6	17,6	17,6
Componente de magnesio, mol	6,47	8,7	8,7	8,62



Parámetro	Ejemplo N°			
	1	2	3	4
Componente de titanio, mol	2	2,86	2,86	2,86
Segundo componente de metal, mol	--	--	--	3 HfCl <sub>4</sub>
Carga, g	1.170	1.600	1.600	1.550
Parámetros del atomizador				
Temp. entrada, °C	160	160	145	160
Temp. salida, °C	100	100	91,5	100
Velocidad del atomizador, %	95	95	95	95
Análisis de producto secado por atomización:				
Mg, %	5,39	4,8	--	3,89
Ti, %	3,33	3,5	--	2,9
Hf, %	0	0	--	10,5
Si, %	27,32	21,22	--	15,16
(Mg/Ti) cargado/(Mg/Ti) encontrado	1,01	1,1	1,1	1,1
Tamaño de partícula, µm				
D (10)	14,2	14	13,1	14,9
D (50)	26,1	24,5	23	26,3
D (90)	43,1	41,9	39,5	45,1
Extensión	1,15	1,39	1,15	1,15

Como se ilustra en la Tabla 1, la relación de componentes, la concentración de los componentes y el contenido de la carga en las partículas sólidas secadas por atomización se podía controlar ajustando la receta de la suspensión que se tiene que secar por atomización.

- 5 Los precursores catalíticos en forma de partículas secadas por atomización preparados de esta manera pueden ser incrementados y también pueden ser clorados en suspensión hidrocarbonada. Una vez clorada, la suspensión resultante, opcionalmente diluida además con aceite de parafina, puede usarse directamente en el procedimiento de polimerización. Se lava varias veces con hexano una alícuota de la suspensión hidrocarbonada y se seca. Un análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés) indica que la morfología esférica de las partículas precursoras se mantiene durante toda la cloración. Las superficies BET de la composición catalítica resultante oscilan de 3 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g, con volúmenes de poro de BET de un solo punto oscilando de 0,05 cm<sup>3</sup>/g a 0,4 cm<sup>3</sup>/g usando los precursores catalíticos de los Ejemplos 1-4.
- 10

Ejemplos 5-8

Preparación de precursores catalíticos en forma de partículas secados por atomización.

5 El método preparativo general usado en los Ejemplos 1-4 también se puede usar para preparar los precursores catalíticos en forma de partículas secadas por atomización como se ilustra en los Ejemplos 5-8 proporcionados en la Tabla 2. Como se ilustra, la relación de componentes, la concentración de componentes y el contenido en carga en las partículas sólidas secadas por atomización y variables similares se pueden controlar ajustando la receta de la suspensión que se tiene que secar por atomización.

Tabla 2. Ejemplos de precursores catalíticos en forma de partículas secadas por atomización.

Parámetro	Ejemplo N°				
	5	6a	6b	7	8
Reactivo					
Agente de suspensión	etanol 17,6 kg	metanol	etanol	etanol	etanol
Componente de magnesio	Mg(OEt) <sub>2</sub> 8,65 moles	Mg(OMe) <sub>2</sub>	Mg(OEt) <sub>2</sub>	Mg(OEt) <sub>2</sub>	Mg(OEt) <sub>2</sub>
Primer componente de metal	Ti(OEt) <sub>2</sub> -(acac) <sub>2</sub> <sup>A</sup> 3,0 moles	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Ti(O- <i>i</i> -Pr) <sub>4</sub>	Ti(OEt) <sub>2</sub> -(etacac) <sub>2</sub> <sup>A</sup>
Segundo componente de metal	VOC <sub>13</sub> /EtOH 3 moles	Hf(OEt) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hf(OEt) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ZrCl <sub>4</sub>	--
Carga	Cab-O-Sil® TS-610 1.600 g	Cab-O-Sil® TS-610	Cab-O-Sil® TS-610	Cab-O-Sil® TS-610	TiO <sub>2</sub>
Parámetros del atomizador					
Temp Entrada, °C	160	160	160	145	145-160
Temp Salida, °C	100	95	95	95	100
Velocidad del atomizador, %	95	95	95	95	95

<sup>A</sup> acac, acetilacetato, etacac, acetoacetato de etilo.

## Ejemplo 9

Preparación de un precursor catalítico en forma de partículas copulverizado de Mg/Ti clorado.

Un precursor catalítico de Mg/Ti que contiene aproximadamente una relación Mg/Ti 5,3:1 (3,85 mmoles de Mg/g de precursor; 0,73 mmoles de Ti/g de precursor) se seca por atomización como se describe en los Ejemplos 5-8. Una muestra de 24 g del precursor secado por atomización se suspende en 100 ml de hexano y se añade una disolución de tolueno que contiene 88 ml de un tolueno, 100 mmoles de  $\text{SiCl}_4$  y opcionalmente 23 mmoles de  $\text{TiCl}_4$ . Se agita la suspensión durante 30 minutos a temperatura ambiente, tiempo después del cual se separan por filtración 17,8 g de sólidos. Después se añaden los sólidos a 100 ml de hexano en un matraz con tubuladura lateral de 250 ml en nitrógeno y se añaden 59,2 ml de  $\text{EtAlCl}_2$  1,8 M (106 mmoles) durante 30 min. Se mantiene la temperatura por debajo de 60°C por enfriamiento del matraz en un baño de hielo. Se agita la suspensión unos 30 min., adicionales, se separa por filtración el sólido, se lava tres veces con hexano y se seca. Análisis elemental: 10,4% de Mg, 1,0% de Ti y 5,35% de Al.

Son factibles otras variantes de este procedimiento de cloración, proporcionando catalizadores de diferentes actividades y propiedades de polimerización (véase polimerización en suspensión, Ejemplos 12-19). Los parámetros que se pueden ajustar incluyen, por ejemplo, la relación molar de Mg a Ti en el precursor catalítico, con un incremento en el porcentaje de Ti esperando proporcionar más titanio en el precursor y típicamente menor actividad catalítica. En el incremento en la cantidad relativa, concentración o temperatura de la reacción usada con el agente de cloración  $\text{EtAlCl}_2$  más fuerte se espera proporcionar más sitios catalíticos que proporcionen un polímero con una distribución de peso molecular más estrecha con menos de la cola de peso molecular alto.

## Ejemplo 10

Preparación de un precursor catalítico copulverizado de Mg/Ti/Hf clorado in situ con un agente de halogenación fuerte.

Se suspende una muestra de 11 g de un precursor catalítico copulverizado de Mg/Ti/Hf como se describe en el Ejemplo 4 y que comprende 23,8 mmoles de Mg, 5 mmoles de Ti y 5,5 mmoles de Hf, con 35 g de aceite de parafina en un matraz de 250 ml con tubuladura lateral provisto de un agitador de paletas y un termómetro. El recipiente de reacción se mantiene en nitrógeno, con un burbujeador que permite tanto la descarga como el control del desprendimiento de gas. Se agita el matraz a temperatura ambiente en un baño de hielo para mantener la temperatura de la reacción por debajo de aproximadamente 40°C. A esta suspensión se añaden gota a gota 43,1 g de SCEA (sesquicloruro de etil-aluminio, por sus siglas en inglés) al 30% en aceite de parafina (180 mmoles de cloruro, ca. 2 equivalentes de cloruro por equivalente requerido por el catión) durante un periodo de una hora. Así, se emplea suficiente SCEA para suministrar aproximadamente 2 equivalentes de cloruro por equivalente de Mg y aproximadamente 4 equivalentes de cloruro por equivalente de Ti o Hf. Se indica una exoterma de 10°C a medida que se ha añadido el primer equivalente de 0,5 de SCEA y se observa desprendimiento de gas durante la adición del primer equivalente de cloruro. Se agita la suspensión parda rojiza, uniforme, resultante, durante 4 horas, después de lo cual se usa la suspensión de esta forma para estudios de polimerización. Análisis de la suspensión: composición molar  $\text{Mg}_{4,52}\text{Ti}_1\text{Hf}_{0,9}$ , ca. 13,3% en peso de sólidos en aceite de parafina.

## Ejemplo 11

Preparación de un precursor precipitado comparativo y su producto clorado.

Se prepara un precursor catalítico de Mg/Ti según la realización II ilustrativa de la Patente de EE.UU. Nº 5.124.298 (Job) de  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  y  $\text{TiCl}_4$ . El precursor de Mg/Ti precipitado es clorado en dos fases con  $\text{SiCl}_4/\text{TiCl}_4$  y con  $\text{BCl}_3/\text{EtAlCl}_2$  como se describe en la Patente de EE.UU. Nº 6.248.831 (Maheshwari, et al.). Se obtiene un material en forma de micropartículas, denso, de baja porosidad y se usa en estudios comparativos.

Ejemplos 12-19 y Comp. 20 - Comp. 22.

Estudios de polimerización en suspensión.

Los resultados de los estudios de polimerización en suspensión se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Efecto de precursor y procedimiento de cloración sobre las propiedades de polimerización catalítica (suspensión).

Ejemplo	Preparación del catalizador			Propiedades del polímero y del catalizador		
	Precursor	Primera cloración	Segunda cloración	Índice de fusión	IFCA/IF	Actividad
12	copulverización Mg/Ti	SiCl <sub>4</sub>	DCEA	0,44	58	3.000
13	copulverización Mg/Ti	SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub>	DCEA	0,6	49	11.500
14*	copulverización Mg/Ti	SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub>	Ninguno	-	-	Ninguno
15	copulverización Mg/Ti	Ninguno	DCEA (valencia Cl/metal 2)	2,7	44	15.000
16	copulverización Mg/Ti	SiCl <sub>4</sub> /DCEA	Ninguno	1	51	25.000
17	copulverización Mg/Ti/Hf	Ninguno	DCEA	1	42	13.700
18*	Mg(OEt) <sub>2</sub> /B(OEt) <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	DCEA	1,2	48	11.500
19*	Mg(OEt) <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub> /TiCl <sub>4</sub>	DCEA	2,2	42	19.500
Comp. - 20	MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>3</sub> /THF	Ninguno	Ninguno	1,65	27	16.300
Comp. - 21	Mg(OEt) <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> /clorobenceno 130°C	TiCl <sub>4</sub> /clorobenceno 130°C	0,7	30	21.000
Comp. - 22	copulverización Mg/Ti	Ninguno	DCEA (valencia Cl/metal 1)	2,1	28,1	5.350

Abreviaturas: SCEA= Sesquicloruro de etilaluminio; DCEA: Dicloruro de etilaluminio  
\*Este ejemplo no está dentro del alcance de la presente invención.

- 5 Estos estudios demuestran, entre otras cosas, el efecto de las variables de preparación del catalizador sobre las propiedades del catalizador y el polímero resultante. Las polimerizaciones se realizan a 85°C en un reactor de suspensión de 1 l durante 30 min, con una relación molar de TNHAl (tri-n-hexilaluminio)/cocatalizador de Ti 30-75, ajustándose tanto la relación de hidrógeno/etileno (H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>) como la relación hexeno/etileno (C<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>) para proporcionar resinas del índice de fusión deseado y la densidad de la resina deseada (aproximadamente 0,95 g/cm<sup>3</sup>). En los ejemplos de la Tabla 3, la relación H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> es H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> 0,25 mantenida a presión de 0,69-1,03 MPa (100-150 psi).
- 10 Los Ejemplos 12-19 demuestran que los catalizadores de esta descripción producen resinas con una distribución de peso molecular más amplia que es factible con catalizadores Ziegler/Natta (Z/N) clásicos, los resultados de lo cual se muestran en los Ejemplos Comparativos 20 y 21. Aunque no se desea estar limitados por la teoría, los requerimientos de tanto alta actividad como una distribución de peso molecular más amplia parecen satisfacerse por el uso de reactivos que se sabe que transforman alcóxidos de Mg y Ti en cloruros de metal (o haluros, en general) e incorporación de algún agente de cloración en la estructura de partícula, dando como resultado óxidos o alcóxidos mixtos junto con haluros de metal. De nuevo, aunque no limitados por la teoría, esta hipótesis es consistente con el análisis de catalizadores clorados que proporcionan resinas con distribuciones de peso molecular ensanchadas.
- 15

Por otra parte, los diferentes métodos de cloración permiten el control de la cantidad o la extensión de cola de peso molecular alto en la distribución de peso molecular. Por ejemplo, usar una reacción de cloración demasiado vigorosa

como se ilustra en el Ejemplo Comp., 21, conduce a catalizadores Z/N altamente activos con la distribución de peso molecular relativamente estrecha, típica de resinas Z/N tradicionales. La cloración insuficiente conduce a catalizadores Z/N clásicos de menor actividad y distribuciones de peso molecular estrechas, como se ilustra en el Ejemplo Comp. 22. Por el contrario, las relaciones IFCA/IF medidas (relaciones de flujo de fusión) de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 en los ejemplos inventivos corresponde a una  $M_p/M_n$  de aproximadamente 6-8, cuando se compara con las relaciones IFCA/IF de aproximadamente 27-30 de los ejemplos comparativos (control), que corresponden a una  $M_p/M_n$  de aproximadamente 3,5-4,5.

La FIG. 2 proporciona una representación gráfica de la distribución de peso molecular (DPM) de resinas de fase gaseosa polimerizadas a 85°C, usando catalizadores según esta descripción, ilustrando la curva C la DPM de polímero del Ejemplo 13 usando Mg/Ti copulverizado. Las DPM de los polímeros de los Ejemplos Comparativos 20 y 27 se muestran en las curvas A y B, respectivamente. Entre otras cosas, la FIG. 2 demuestra que se consigue una distribución de peso molecular ensanchada por la formación de un componente de resina con cantidades variables de una cola de peso molecular alto y está relativamente exenta de una cola de peso molecular bajo.

Ejemplos 23-26 y Comp. 27 - Comp. 28.

Estudios de polimerización en fase gaseosa.

Los resultados de los estudios de polimerización en fase gaseosa se muestran en la Tabla 4 y FIG. 2.

Se realizan polimerizaciones en fase gaseosa en un lecho fluido continuo, ajustándose las concentraciones de monómero, comonómero e hidrógeno asimismo para producir resinas del peso molecular y la densidad deseados. Se usa un reactor de lecho fluido de fase gaseosa de 45,7 cm (8-pulg) de 50 l de volumen de reacción que puede polimerizar olefinas a una velocidad de 2,2-3,2 kg/h (5-7 lb/h) a presión de 2,06 MPa (300 psi). La relación de Al/Ti es aproximadamente 30:1, la relación de  $H_2/C_2$  (hidrógeno:etileno) es aproximadamente 0,3-0,5 y la relación  $C_6/C_2$  es aproximadamente 0,01, para proporcionar los resultados ilustrados en la Tabla 4.

Los Ejemplos 23-26 de fase gaseosa de la Tabla 4 ilustran que los catalizadores de esta descripción son muy activos y proporcionan resinas del peso molecular deseado, la densidad y la distribución de peso molecular ensanchada deseada en condiciones de polimerización en fase gaseosa empleadas industrialmente. La forma de las partículas de resina sigue la forma de la partícula de catalizador. Las resinas de la invención actual son similares a las resinas obtenidas con el catalizador precipitado descrito en la patente de EE.UU. N° 6.248.831 (Maheshwari, et al.) (Ejemplo Comp. 27), excepto que se obtiene densidad volumétrica mayor debido a la forma física más ventajosa de las partículas catalíticas secadas por atomización, cuando se compara con las partículas catalíticas precipitadas. El Ejemplo Comp. 28 demuestra que la cloración excesivamente vigorosa de un precursor conduce a una resina con distribución de peso molecular relativamente estrecha, normal, en polimerizaciones en fase gaseosa.

Tabla 4. Resultados de polimerizaciones en fase gaseosa.

Ejemplo	Precursor	Cocatalizador y relación molar	Temp de polimerización, °C	Índice de fusión	IFCA/IF	Resto de Ti, ppm	Densidad volumétrica de la resina, kg/m <sup>3</sup> (lb/pie <sup>3</sup> )
22	Ej. 13	TNHAL/Ti 30:1	85	0,11	110	1,6	310,8 (19,4)
24	Ej. 13	TNHAL/Ti 30:1	85	0,52	66	1,4	280,3 (17,5)
25*	Ej. 19	TNHAL/Ti 30:1	105	1,6	47	1,5	336,4 (21)
26*	Ej. 19	TNHAL/Ti 30:1	105	1,25	45	1,8	315,6 (19,7)
Comp. - 27	Ej. Comp. 21	TEAL/Ti 30:1	85	1,3	30	2,2	309,2 (19,3)
Comp. - 28	Ej. Comp. 11	TNHAL/Ti 30:1	85	0,78	48	1,65	251,5 (15,7)

Abreviaturas: TNHAL, tri-n-hexilaluminio; TEAL, trietilaluminio; IF, índice de fusión (ASTM D- 1238, Condición E, 190 °C, 2,16 kg); IFCA, índice de fusión de alta carga (ASTM D-1238, Condición F, 190 °C, 21,6 kg); IFCA/IF, Relación de caudal de masa fundida (CMF)

\* No según la presente invención.

La FIG. 2 presenta la distribución de peso molecular de resinas de fase gaseosa polimerizadas a 85°C. La figura demuestra que se consigue la distribución de peso molecular ensanchada por la formación de un componente de resina con cantidades variables de una cola de peso molecular alto y está relativamente exenta de una cola de peso molecular bajo.

5 Ejemplos Comp. 29 y 30, Comp. 31 y 32 y Comp. 33 y 34.

Experimentos de secado por atomización comparativos.

Se preparan suspensiones de catalizador de Mg/Ti de relaciones Mg/Ti 5:1, 12:1 y 20:1 nominalmente en etanol, donde la cantidad del componente de Ti se mantiene constante y la cantidad de reactivo de Mg se aumenta para proporcionar la relación de Mg/Ti deseada. Se usa Cab-O-Sil® TS-610 como carga inerte. La cantidad de Cab-O-Sil® para cada serie comparativa se ajusta para mantener la carga de Ti constante durante las series completas de experimentos.

15 Las series "inventivas" de los Ejemplos 29, 31 y 33 usaron etilcarbonato de magnesio (sólido) y diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio (líquido, Aldrich 325252). Se prepara el reactivo de magnesio en disolución de etanol por tratamiento exhaustivo de óxido de magnesio (sólido, Aldrich 291846) con CO<sub>2</sub> gaseoso hasta que todo el material está en disolución y hubo cesado la absorción de CO<sub>2</sub>.

Las series "comparativas" de los Ejemplos Comp. 30, Comp. 32 y Comp. 24 usaron cloruro de magnesio (sólido, anhidro, Aldrich 208337) y tricloruro de titanio (TiCl<sub>3</sub> AA, sólido, Aldrich 456411).

20 Se realiza secado por atomización en un atomizador Büchi 190 en una caja seca bajo nitrógeno. Se disuelven los componentes de magnesio y titanio en etanol y se ponen en suspensión con la cantidad requerida de TS-610® Cab-O-Sil. Se realiza secado por atomización a temperatura de la boquilla de 105°C. Se pesa y se analiza el material en polvo obtenido en el matraz receptor.

Tabla 5. Experimentos de secado por atomización con suspensiones de Mg/Ti por una relación molar Mg/Ti 5:1 a 20:1.

Disolución de alimentación								
Ejemplo N°	29	Comp. - 30	31	Comp. - 32	33	Comp. - 34		
mmoles Mg	38 <sup>A</sup>	38 <sup>B</sup>	91 <sup>A</sup>	91 <sup>B</sup>	152 <sup>A</sup>	152 <sup>B</sup>		
mmoles Ti	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6		
Carga, g	10,9	10,9	5,8	5,8	0	0		
Alimentación Mg/Ti <sup>C</sup>	5:1	5:1	12:1	12:1	20:1	20:1		
Análisis del producto								
material recuperado g)			14,7	13,8	19,6	8	20,9	2,7
Mg, mmoles/g			2,2	1,8	3,8	3,2	4,9	3,9
Ti, mmoles/g			0,41	0,39	0,33	0,32	0,28	0,27
Mg/Ti			5,3	4,6	11,3	10	17,4	14,5
Fracción en peso de componente de Mg recuperada			84%	65% -	81%	27%	68%	7%
<sup>A</sup> etilcarbonato de magnesio								
<sup>B</sup> cloruro de magnesio								
<sup>C</sup> relación molar								

5 La Tabla 5 demuestra que a medida que aumenta la concentración de magnesio en la suspensión, las muestras de Mg/Ti comparativas que emplean  $MgCl_2/EtOH$  como materiales de partida proporcionan menor y menor rendimiento de producto secado por atomización. Los materiales son en su lugar cada vez más sostenidos en las paredes y superficies del atomizador debido a la formación de un aceite pegajoso. Se tuvo que purgar el atomizador con etanol para lavar el aceite del sistema. Las muestras de Mg/Ti inventivas que emplean etilcarbonato de magnesio como el material de partida no llegan a ser pegajosas a carga de Mg superior, y normalmente se secan por atomización, sin revestimiento sobre las superficies interiores.

10 Morfología de partícula. Se realizan los Ejemplos Comp. 33 y 34 en ausencia de una carga que se esperaría que proporciona estructura interna para las partículas y permitiría mejor evaporación del disolvente. La microscopía de las partículas sólidas secadas por atomización obtenidas de los precursores catalíticos de los Ejemplos Comp. 33 y 34 mostró diferencias en morfología de las partículas sólidas. Las gotitas líquidas mayores que se pulverizan en el Ejemplo Comp. 34 formaron envolturas huecas cristalinas rígidas, grandes, que persistían durante toda la etapa de secado para proporcionar partículas huecas, grandes, que se podían descomponer en estructuras de cáscara de huevo rotas.

15 Por el contrario, las gotitas líquidas mayores que se pulverizan en el Ejemplo 33 inventivo formaron inicialmente envolturas no cristalinas, blandas, grandes, que se contraen a medida que se evapora el disolvente interior durante el secado de las partículas. Las partículas resultantes están en la forma de partículas sólidas, completas, que no presentan estos vacíos interiores grandes.

#### Ejemplo 35

20 Preparación de precursor catalítico en forma de partículas secado por atomización y producción de un polietileno con una cola de peso molecular alto usando el mismo.

25 Como se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.187.866 (Jorgensen, et al.), este Ejemplo incluye la mezcla in situ de polímeros donde se prepara un copolímero de etileno de densidad menor en un reactor de índice de fusión bajo y un copolímero de etileno de densidad mayor en un reactor de índice de fusión alto. El procedimiento comprende típicamente poner en contacto de manera continua, en condiciones de polimerización, una mezcla de etileno y una o más  $\alpha$ -olefinas con un sistema catalítico en dos reactores de lecho fluidizado de fase gaseosa conectados en serie. Típicamente, se transfiere una mezcla de matriz de copolímero de etileno y catalizador activo formado en el primer reactor en la serie, al segundo reactor en la serie. No se introduce el catalizador de metal de transición adicional, distinto del catalizador activo transferido del primer reactor al segundo reactor, en el segundo reactor; más bien, se introduce cocatalizador de hidrocarbiloaluminio adicional en el segundo reactor en una cantidad suficiente para restaurar el nivel de actividad del catalizador transferido del primer reactor a aproximadamente el nivel inicial de actividad en el primer reactor. Estos y otros aspectos de este Ejemplo se describen en la Patente de EE.UU. N° 6.187.866 (Jorgensen, et al.).

35 En este Ejemplo, se prepara un precursor catalítico en forma de partículas secado por atomización según el Ejemplo 10, con las siguientes modificaciones en el procedimiento de preparación.

40 Reacción de cloración. La cloración del precursor catalítico se realiza usando SCEA en hexano a una temperatura de cloración de 50°C con agitación. La suspensión resultante se mantiene a esta temperatura durante 1 hora, después de lo cual cesa la agitación y se dejan sedimentar los sólidos resultantes. Se separa por decantación después el líquido sobrenadante, se añade disolvente isopentano al recipiente de reacción para lavar los sólidos y se reinicia la agitación y se continúa durante 15 minutos ya que la temperatura se ajusta a 25°C. Después de este tiempo, cesa la agitación y se decanta de nuevo el sobrenadante. Se repite este procedimiento usando isopentano. Finalmente, se añade aceite de parafina Crompton HB-380 a los sólidos y se forma una suspensión de aceite de parafina, que se usa en la reacción de polimerización.

45 Mezcla de aditivo de continuidad. Se prepara una mezcla de aditivo de continuidad (MAC) por mezcla, en aceite de parafina Crompton HB-380, diestearato de aluminio (10% en peso) y AS990 (una estearilamina etoxilada comercialmente disponible - también a 10% en peso). Esta MAC se inyecta directamente al reactor.

50 Polimerización. Se realiza una polimerización en fase gaseosa usando un sistema de reactores gradual que es el mismo que el descrito en la patente de EE.UU. N° 6.187.866 (Jorgensen, et al.), Ejemplos 3 a 8, con las siguientes modificaciones. Primero, la mezcla de MAC se inyecta directamente al primer reactor aproximadamente 0,033 cm (1 pie) por encima de la placa de distribución. Se inyecta catalizador usando un portador de isopentano en una posición aproximadamente 0,066 cm (2 pies) por encima de la placa de distribución. Las condiciones de polimerización y las propiedades de la resina se proporcionan en la Tabla 6.



ES 2 605 277 T3

Parámetro	1 <sup>er</sup> Reactor	2 <sup>o</sup> Reactor
T, (Temp. Reactor), °C	85,01	110,00
Tiempo de permanencia, h	3,21	1,7
Peso lecho, kg (lb)	58,7 (129,43)	62,7 (138,07)
relación molar H2/C2	0,0999	1,80
relación molar C6/C2	0,0119	0,00
presión parcial C2 kPa (PSI)	485,0 (70,35)	483,8 (70,17)
Cocatalizador	1 % en peso de TEAL (AlEt <sub>3</sub> )	1 % en peso TEAL (AlEt <sub>3</sub> )
Alimentación Cocatalizador, cc/h	135	199,05
Punto de rocío entrada, °C	63,40	No Determinado
Volts, Estático, promedio 90 min	-138,01	933,23
Volts, Estático, promedio 30 min	-170,07	1.021,55
Ti Residual, ppm	2,59	1,52
Al Residual, ppm	18,67	12,1
relación molar Al/Ti	12,78	14,08
Alimentación MAC, cc/h	1,20	ninguno
Isopentano, % en peso	18	ND
I <sub>2</sub> , dg/min	ND	0,66 <sup>A</sup>
I <sub>21</sub> , dg/min	3,76	53,18 <sup>A</sup>
En I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub>	ND	81,17
I <sub>5</sub> , dg/min <sup>B</sup>	ND	2,63 <sup>A</sup>
I <sub>21</sub> /En I <sub>5</sub> <sup>B</sup>	ND	20,23
Velocidad de producción, kg/h (libras por hora)	18,3 (40,32)	21,3 (46,89)
Densidad, g/cc	0,9381	0,9574
Densidad volumétrica, kg/m <sup>3</sup> (lb/pie <sup>3</sup> )	480,1 (30,00)	535,0 (33,4)
TPP (tamaño de partícula promedio, cm (pulg))	0,036 (0,014)	0,039 (0,0155)
<b>Finos % en peso &lt;70 micrómetros</b>	1,98	1,74

Parámetro	1 <sup>er</sup> Reactor	2 <sup>o</sup> Reactor
Velocidad Horaria de Equilibrio Másico <sup>C</sup> , kg (lb)	No medible cuando se unió	37,0 (81,47)
<p><sup>A</sup> Se obtuvieron las propiedades de flujo de masa fundida de las resinas del segundo reactor mezclando primero la resina granular en una extrusora y midiendo después las propiedades de flujo de la masa fundida en el extruido resultante.</p> <p><sup>B</sup> I<sub>5</sub> se midió análogo a I<sub>2</sub> según ASTM D-1238 a 190°C, excepto que se mide I<sub>5</sub> usando una carga de 5,0 kg, en vez de la carga de 2,16 kg usada para medir I<sub>2</sub>.</p> <p><sup>C</sup> La velocidad horaria de equilibrio másico es la masa de producto retirada del reactor por hora.</p>		

5 Las condiciones de reacción de la Tabla 6 son promedios durante un periodo de 9 horas de operación en estado estacionario. Las concentraciones de hidrógeno y hexeno se expresan como relaciones en moles para el etileno en el reactor. Se mide estático usando una sonda estática y se promedia durante un periodo de 30 minutos o 90 minutos. La velocidad de producción en el primer reactor se calcula usando un balance de energía alrededor del reactor. Se determina la velocidad de producción final en masa, esto es, el peso real de resina retirado del reactor por hora. Se alimentó la mezcla de aditivo de continuidad (MAC) a una velocidad suficiente para eliminar la formación de lámina/trozo en el primer reactor. Los detalles del tamaño de partícula se proporcionan en la Tabla 7.

10 Tabla 7. Propiedades de tamaño de partícula de la matriz de copolímero de etileno y catalizador activo formado en el primer reactor y el segundo reactor en la serie.

Primer reactor			Segundo reactor		
Tamaño de partícula nominal, micrómetro <sup>A</sup>	% en peso	% en peso acumulativo	Tamaño de partícula nominal, micrómetro <sup>A</sup>	% en peso	% en peso acumulativo
>2.000	0,19	0,19	>2.000	0,34	0,34
1.000-2.000	1,41	1,60	1.000-2.000	1,77	2,11
500-1.000	10,17	11,76	500-1.000	16,54	18,65
250-500	58,49	70,25	250-500	59,17	77,82
125-500	27,70	97,95	125-500	20,51	98,33
70-125	1,67	99,63	70-125	1,45	99,77
recipiente (<70)	0,43	100,06	recipiente (<70)	0,23	100,00
D10	113,89	-	D10	122,59	-
D50	223,80	-	D50	244,10	-
D90	396,58	-	D90	507,70	-
Extensión	<u>1,26</u>	-	Extensión	1,58	-
<p><sup>A</sup> Intervalos de tamaño de partícula nominal basados en muestras tamizadas; por lo tanto, fracción de 500-1.000 micrómetros pasaron por un tamiz de 1.000 micrómetros y fue retenido por un tamiz de 500 micrómetros.</p>					

Los datos de la Tabla 7 revelan el crecimiento de la partícula del primer reactor al segundo reactor y la disminución absoluta en partículas finas del primer al segundo reactor. Esta característica demuestra la naturaleza robusta de los precursores catalíticos de la invención, que se demuestra además gráficamente en la FIG. 3. Así, la FIG. 3 es una

representación gráfica del porcentaje en peso acumulativo de partículas obtenidas en el primer y segundo reactor de polimerización, frente al logaritmo del tamaño de partícula (micrómetro), que demuestra la naturaleza robusta de las partículas de catalizador y su capacidad para mantener su integridad estructural durante un procedimiento de polimerización en reactor dual de este ejemplo.

5

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un componente catalítico, comprendiendo el método:
- a) poner en contacto en un agente de suspensión:
    - i) al menos un dihidrocarbiloóxido de magnesio;
    - 5 ii) al menos un agente solubilizante ácido de Lewis y
    - iii) al menos un compuesto de titanio
  - y b) secar por atomización la suspensión de la etapa a) para evaporar el agente de suspensión y producir partículas sólidas;
  - 10 donde el dihidrocarbiloóxido de magnesio y el compuesto de titanio están presentes en la suspensión en cualquier relación molar;
- comprendiendo además la etapa c), como sigue:
- c) poner en contacto las partículas sólidas de la etapa b) con al menos un agente halogenante en condiciones que halogenen parcialmente el precursor catalítico;
- en el que al menos un agente halogenante es un cloruro de alquilaluminio.
- 15 2. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa a) de puesta en contacto en un componente i), ii) y iii) de agente de suspensión comprende además puesta en contacto con:
- iv) al menos un compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio, donde el metal de transición se selecciona de los metales de los Grupos 4-6.
- 20 3. El método según la reivindicación 2, donde el compuesto de metal de transición diferente del compuesto de titanio se selecciona de:
- a)  $Zr(OR^4)_bCl_{4-b}$ ,  $Hf(OR^4)_bCl_{4-b}$ ,  $VOCl_3$  o cualquier combinación de los mismos, donde b es un número entero de 0 a 4 y  $R^4$  es en cada caso un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono;
  - b)  $Ti(OR^5)_cX^1_{4-c}$  o cualquier combinación de compuestos de esta fórmula, donde  $X^1$  es Cl, Br o I; c es un número entero de 0 a 3 y  $R^5$  es en cada caso un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono;
  - 25 c)  $TiX^2_d$  donde  $X^2$  es Cl, Br o I y d es un número de mayor que 0 a menor que 4 o
  - d) cualquier combinación de los mismos.
4. El método según la reivindicación 1, donde la etapa a) de puesta en contacto en un componente i), ii) y iii) de agente de suspensión comprende además puesta en contacto con:
- v) una carga no porosa.
- 30 5. El método según la reivindicación 1, donde el agente de suspensión se selecciona de un alcohol que tiene hasta 4 átomos de carbono o cualquier combinación de alcoholes que tienen hasta 4 átomos de carbono.
6. El método según la reivindicación 1, donde el agente solubilizante de ácido de Lewis es dióxido de carbono y el agente de suspensión es un alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
7. El método según la reivindicación 1, donde:
- 35 el dihidrocarbiloóxido de magnesio tiene la fórmula  $Mg(OR^1)_2$  donde  $R^1$  en cada caso, se selecciona independientemente de un alquilo que tiene hasta 6 átomos de carbono inclusive y
- el agente solubilizante ácido de Lewis se selecciona de: dióxido de carbono, dióxido de azufre, formaldehído,  $Al(OR^2)_3$ ,  $B(OR^2)_3$  o cualquier combinación de los mismos, donde  $R^2$  en cada caso se selecciona independientemente de un alquilo que tiene hasta 6 átomos de carbono inclusive.
- 40

FIG. 1

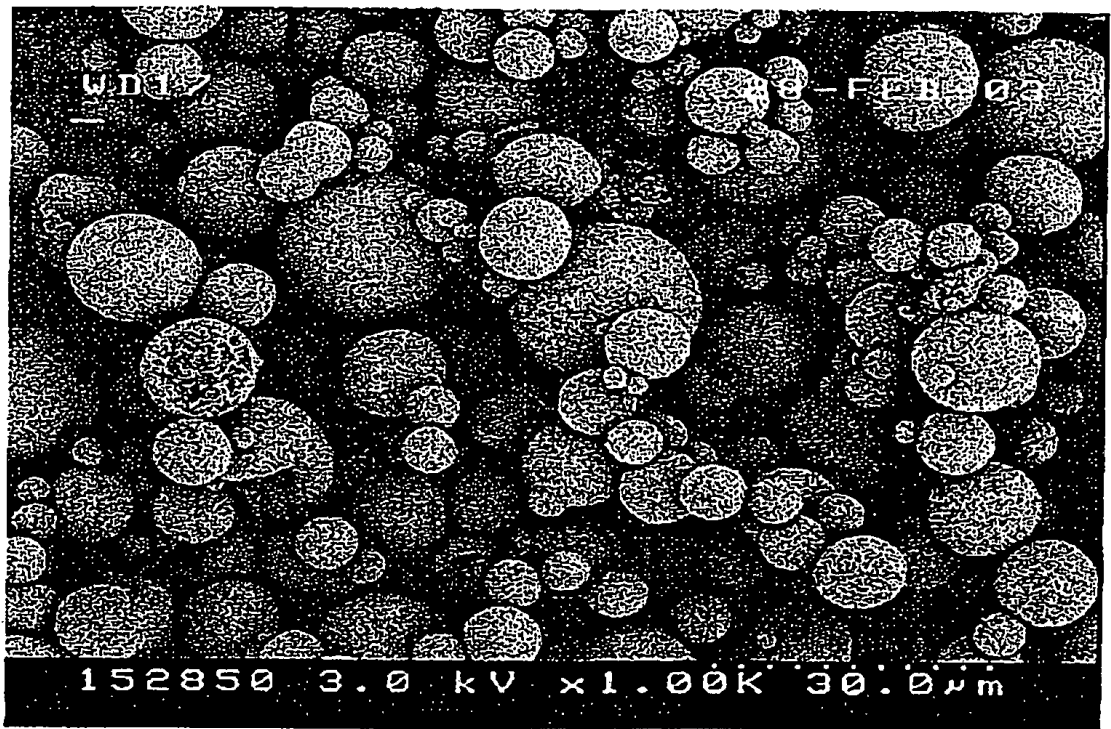
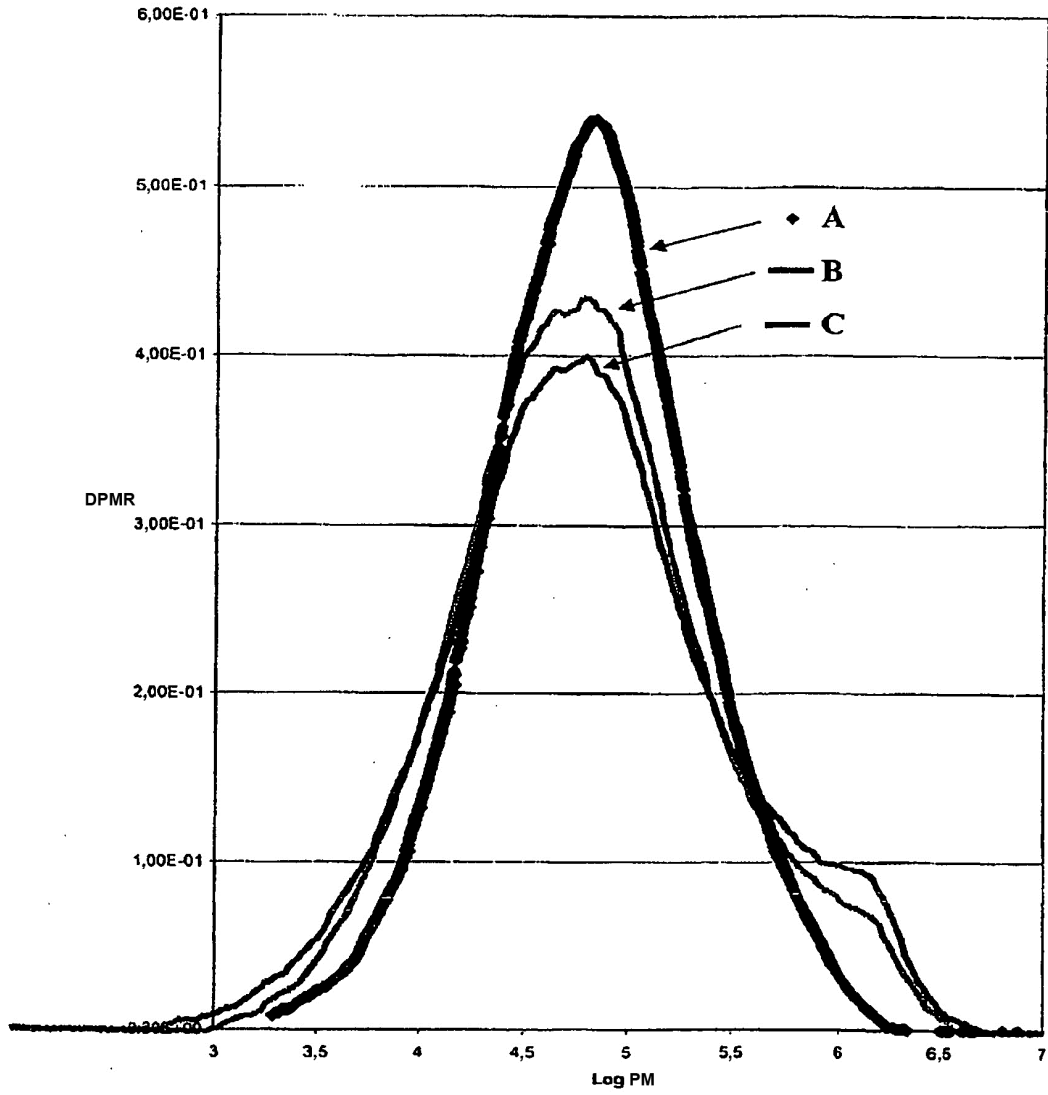
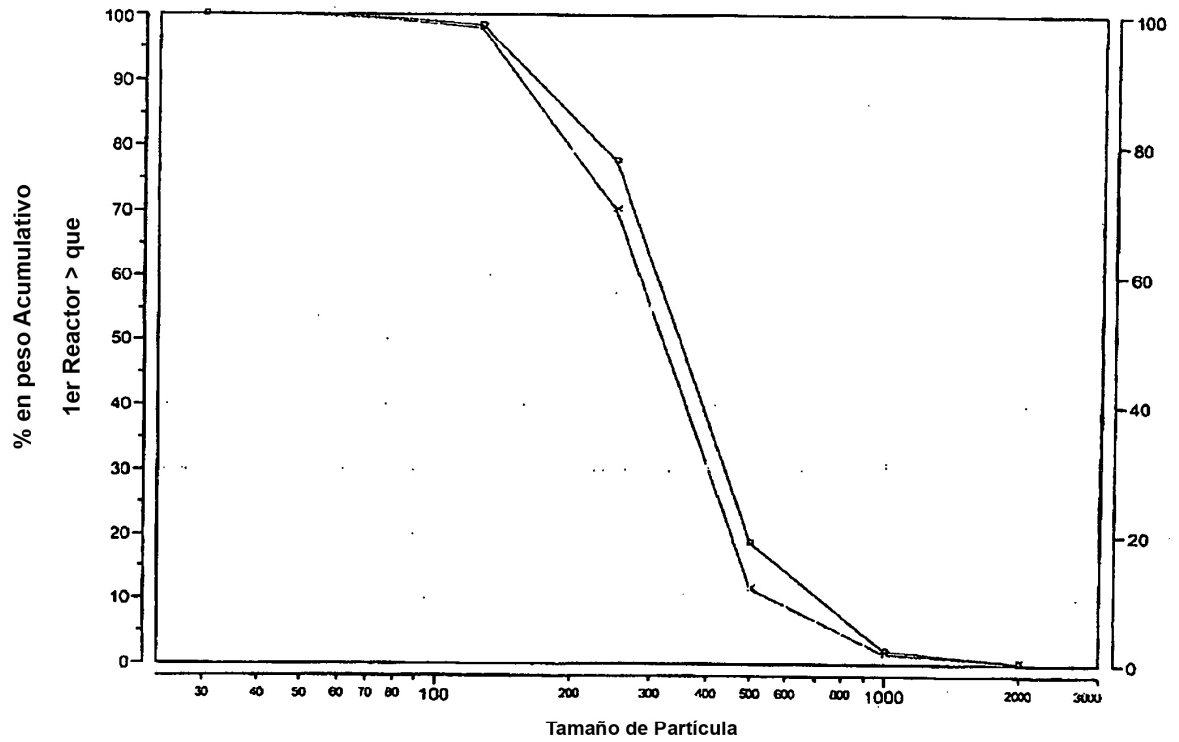


FIG. 2

Distribuciones de Peso Molecular de las Resinas



**FIG. 3**



Escala izda: x — % en peso Acumulativo 1er Reactor > que

Escala dcha: ■ — % en peso Acumulativo 2º Reactor > que