

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 292**

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C08F 4/18 (2006.01)
C08F 4/24 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2008** **E 08833791 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013** **EP 2205350**

54 Título: **Métodos de preparación de un catalizador de polimerización**

30 Prioridad:

26.09.2007 US 862014

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

16.01.2014

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**COLLINS, KATHY S. y
MCDANIEL, MAX P.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 438 292 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 preparación de un catalizador de polimerización

5 **Campo de la invención**

La presente descripción se refiere a métodos de preparación de composiciones de catalizadores de polimerización.

10 **Antecedentes de la invención**

Se conocen en la técnica catalizadores de polimerización de olefinas, sin embargo, los métodos para producir estos catalizadores pueden tener diversas desventajas. Las mejoras en los métodos de preparación para catalizadores de polimerización de olefinas pueden reducir los costes asociados a la producción del catalizador y mejorar los aspectos económicos del procedimiento. De este modo, existe la necesidad actual de desarrollar nuevos métodos para preparar catalizadores de polimerización de olefinas.

El documento US 4.446.242 describe un catalizador derivado de un compuesto organometálico soportado en una zeolita específico que se dice que es adecuado para la polimerización de 1-olefinas tal como etileno.

20 El documento EP 0 339 571 A1 describe un procedimiento específico para la preparación de polímeros de etileno en el que el catalizador comprende un portador definido, un compuesto de metal de transición y un aluminoxano definidos. El portador definido es un portador de óxido mixto poroso que contiene titanio y/o cromo.

25 **Compendio de la invención**

En esta memoria se describe un método para preparar un catalizador que comprende lo presentado en la reivindicación 1.

30 **Descripción detallada**

En esta memoria se describen métodos para producir catalizadores. Los catalizadores comprenden un soporte, titanio y cromo y pueden actuar para catalizar la polimerización de olefinas. En el pasado, ha sido muy difícil introducir titanio en un catalizador de Cr/sílice a partir de una solución acuosa, debido a las limitaciones de la química del Ti^{4+} . La presente descripción proporciona un modo de aplicar titanio a un catalizador a partir de un medio acuoso. Los catalizadores se preparan poniendo en contacto el soporte con una solución acuosa que comprende un compuesto que contiene titanio trivalente (Ti^{3+}) y un compuesto que contiene cromo. El contacto del soporte con el compuesto que contiene (Ti^{3+}) y el compuesto que contiene cromo puede ser simultáneo; de manera alternativa, el contacto se puede realizar secuencialmente (por ejemplo, Ti^{3+} seguido de Cr o viceversa); alternativamente, el contacto se puede realizar combinando la adición simultánea y/o secuencial; y dichos métodos se describen con más detalle en esta memoria a continuación.

45 El sistema catalizador comprende un soporte. El soporte puede incluir principalmente un óxido inorgánico tal como sílice, alúmina, aluminofosfatos o sus mezclas. En una realización, el soporte contiene más de 50 por ciento (%) de sílice, alternativamente más de 80% de sílice, en peso del soporte. El soporte puede incluir además componentes adicionales que no afecten de manera adversa al sistema catalizador, tales como zirconia, alúmina, boria, toria, magnesia o sus mezclas. El soporte puede tener una superficie específica y un proporcionar un volumen de poros efectivo para un catalizador activo. La superficie específica del soporte puede variar de 100 metros cuadrados por gramo (m^2/g) a 1.000 m^2/g , alternativamente de 200 m^2/g a 800 m^2/g o de 250 m^2/g a 700 m^2/g . Además, el volumen de poros del soporte puede variar de 0,5 centímetros cúbicos por gramo (cm^3/g) a 3,5 cm^3/g o alternativamente de 50 0,8 cm^3/g a 3 cm^3/g . En adelante, para simplificar, la descripción se referirá a sílice como el soporte aunque se pueden contemplar otros soportes tales como se han descrito en esta memoria.

55 El método de preparar un catalizador comprende poner en contacto el soporte con una solución acuosa que comprende un compuesto que contiene titanio trivalente (Ti^{3+}). El compuesto que contiene Ti^{3+} puede ser cualquier compuesto que comprende titanio trivalente, alternativamente el compuesto que contiene Ti^{3+} puede ser cualquier compuesto que sea soluble en una solución acuosa y capaz de liberar especies Ti^{3+} en la solución. Ejemplos de compuestos adecuados que contienen Ti^{3+} incluyen, sin limitarse a los mismos, $TiCl_3$, $(Ti)_2(SO_4)_3$, $Ti(OH)Cl_2$, $TiBr_3$, y similares. Dichos compuestos se pueden poner en contacto con un soporte mediante técnicas que se van a describir con más detalle a continuación en esta memoria para producir un porcentaje de titanio de 0,1% a 10% en peso del catalizador, de manera alternativa de 0,5% a 8%, alternativamente de 1% a 5%. En esta memoria, el porcentaje de titanio se refiere al porcentaje final de titanio asociado al material soporte por peso total del material después de todas las etapas de tratamiento. Sin que se pretenda limitarse a ninguna teoría, el contacto de un soporte y un compuesto capaz de liberar Ti^{3+} en solución puede dar lugar a un aumento de la dispersión del titanio en el soporte comparado con un procedimiento similar realizado usando un compuesto capaz de liberar especies de titanio 65 tetraivalente (Ti^{4+}). El aumento de la dispersión del titanio en el soporte puede permitir una mayor formación de especies catalíticamente activas entre el titanio y otros metales tales como, por ejemplo, cromo.

El método de preparar un catalizador comprende también poner en contacto el soporte con un compuesto que contiene cromo. El compuesto que contiene cromo puede comprender un compuesto de cromo soluble en agua. De manera alternativa, el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en un compuesto hidrocarbonado. Ejemplos de compuestos de cromo solubles en agua incluyen óxido de cromo, trióxido de cromo, acetato de cromo, nitrato de cromo, o sus combinaciones. Ejemplos de compuestos de cromo solubles en compuestos hidrocarbonados incluyen butil-cromato terciario, compuesto de diareno-cromo (0), bisciclopentadienil-cromo (II), acetilacetato de cromo (III), o sus combinaciones. En una realización, el compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto de cromo (II), un compuesto de cromo (III), o sus combinaciones. Compuestos de cromo (III) adecuados incluyen, pero sin limitarse a los mismos, carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, sulfato de cromo, nitrato de cromo, dionatos de cromo, o sus combinaciones. Compuestos de cromo (III) específicos incluyen, pero sin limitarse a los mismos, sulfato de cromo (III), cloruro de cromo (III), nitrato de cromo (III), bromuro de crómico, acetilacetato de cromo (III), acetato de cromo (III). Compuestos de cromo (II) adecuados incluyen, pero sin limitarse a los mismos, cloruro cromoso, bromuro cromoso, yoduro cromoso, sulfato de cromo (II), acetato de cromo (II), o sus combinaciones.

La cantidad de cromo presente en el catalizador puede estar comprendida en el intervalo de 0,01% a 10% en peso del catalizador, alternativamente de 0,2% a 5%, o de 0,5% a 2%. En esta memoria, el porcentaje de cromo se refiere al porcentaje final de cromo asociado al material soporte en peso total del material después de todas las etapas de tratamiento.

En una realización, el método para preparar un catalizador comprende poner en contacto sílice con una solución acuosa que comprende un compuesto que contiene Ti^{3+} . La sílice se puede poner en contacto con el compuesto que contiene Ti^{3+} empleando una variedad de técnicas de contacto conocidas, por ejemplo, intercambio iónico, mojado incipiente, relleno de poros, impregnación, etc. En una realización, la sílice se pone en contacto con el compuesto que contiene Ti^{3+} mediante impregnación con una solución acuosa de sal de Ti^{3+} para formar una sílice titanizada. La sílice titanizada luego se puede secar para retirar el disolvente y formar una sílice titanizada seca. El secado se puede realizar en un intervalo de temperatura de 25°C a 300°C, alternativamente de 50°C a 200°C, alternativamente de 80°C a 150°C y durante un tiempo de 0,1 min. a 10 horas, alternativamente de 0,2 min. a 5 horas, alternativamente de 30 min. a 1 hora. El secado se puede realizar en una atmósfera inerte (por ejemplo, en vacío, gas He, Ar o nitrógeno) de manera que se evita la oxidación prematura del Ti^{3+} . El método comprende además calcinar la sílice titanizada seca en presencia de aire para oxidar el Ti^{3+} a Ti^{4+} y unir el titanio a la sílice y formar una sílice titanizada calcinada seca. Por ejemplo, la sílice titanizada seca se puede calcinar en presencia de aire a una temperatura comprendida en el intervalo de 400°C a 1.000°C, alternativamente de 500°C a 900°C, y durante un tiempo de 1 hora a 30 horas, alternativamente de 2 horas a 20 horas, alternativamente de 5 horas a 12 horas. El método comprende además añadir un compuesto que contiene cromo a la sílice titanizada calcinada seca para formar una sílice con Ti/Cr. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto soluble en agua o un compuesto soluble en un compuesto hidrocarbonado tal como los descritos anteriormente en esta memoria y se puede introducir a la sílice titanizada calcinada seca usando las técnicas de contacto descritas también previamente en esta memoria. La sílice con Ti/Cr se puede secar de nuevo para retirar el disolvente introducido por la adición del compuesto que contiene cromo a temperaturas comprendidas en el intervalo de 25°C a 300°C, alternativamente de 50°C a 200°C, alternativamente de 80°C a 150°C. La sílice con Ti/Cr seca luego se activa por medio de una segunda etapa de calcinación calentándola en un ambiente oxidante para producir un catalizador de sílice titanizada con cromo (CTSC). Por ejemplo, la sílice con Ti/Cr seca se puede calcinar en presencia de aire a una temperatura comprendida en el intervalo de 400°C a 1.000°C, alternativamente de 500°C a 850°C y durante un tiempo de 1 minuto a 10 horas, alternativamente de 20 minutos a 5 horas, alternativamente de 1 a 3 horas para producir el CTSC.

En otra realización, el método para preparar un catalizador comprende poner en contacto la sílice con un compuesto que contiene cromo para formar sílice con Cr. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto soluble en agua o un compuesto soluble en un compuesto hidrocarbonado tal como los descritos anteriormente en esta memoria, y se puede introducir en la sílice usando las técnicas de contacto también descritas previamente en esta memoria. La sílice con Cr se puede secar para retirar el disolvente a temperaturas comprendidas en el intervalo de 25°C a 300°C, alternativamente de 50°C a 200°C, alternativamente de 80°C a 150°C y durante un tiempo de 0,1 minutos a 10 horas, alternativamente de 0,2 minutos a 5 horas, alternativamente de 30 minutos a 1 hora, con lo que se forma una sílice con Cr seca. El método comprende además poner en contacto la sílice con Cr con una solución acuosa que comprende un compuesto que contiene Ti^{3+} para formar una sílice con Cr/Ti. El compuesto que contiene Ti^{3+} se puede poner en contacto con la sílice con Cr usando cualquiera de las técnicas de contacto previamente descritas en esta memoria. En una realización, la sílice con Cr se pone en contacto con el compuesto que contiene Ti^{3+} mediante impregnación con una solución acuosa de sal de Ti^{3+} para formar la sílice con Cr/Ti. El método comprende además calcinar la sílice con Cr/Ti en presencia de aire para oxidar el Ti^{3+} a Ti^{4+} y unir el titanio a la sílice. Por ejemplo, la sílice con Cr/Ti se puede calentar en presencia de aire a una temperatura comprendida en el intervalo de 400°C a 1.000°C, alternativamente de 500°C a 850°C y durante un tiempo de 1 minuto a 10 horas, alternativamente de 20 minutos a 5 horas, alternativamente de 1 hora a 3 horas para producir el CTSC.

En otra realización, el método de preparar un catalizador comprende poner en contacto la sílice con una solución acuosa que comprende un compuesto que contiene Ti^{3+} y un compuesto que contiene cromo para formar una sílice

metalizada. El contacto de la sílice con el compuesto que contiene Ti^{3+} y el compuesto que contiene cromo puede ser simultáneo; alternatively, el contacto se puede realizar secuencialmente (por ejemplo, Ti^{3+} seguido de Cr o viceversa). El compuesto que contiene Ti^{3+} y el compuesto que contiene cromo pueden ser de los tipos descritos previamente en esta memoria y se pueden introducir en la sílice usando las técnicas de contacto previamente descritas también en esta memoria. La sílice metalizada se puede secar para retirar el disolvente a temperaturas comprendidas en el intervalo de 25°C a 300°C, alternatively de 50°C a 200°C, alternatively de 80°C a 150°C y durante un tiempo de 0,1 min a 10 horas, alternatively de 0,2 min a 5 horas, alternatively de 30 minutos a 1 hora, con lo que se forma una sílice metalizada seca. En una realización, la sílice metalizada seca se puede activar luego mediante una etapa de calcinación calentándola en un ambiente oxidante. Por ejemplo, la sílice metalizada seca se puede calentar en presencia de aire a una temperatura comprendida en el intervalo de 400°C a 1000°C, alternatively de 500°C a 850°C y durante un tiempo de 1 min a 10 horas, alternatively de 20 minutos a 5 horas, alternatively de 1 a 3 horas para producir el CTSC.

En una realización, la incorporación de titanio en un catalizador mediante las metodologías descritas en esta memoria puede conducir a una mayor cantidad de titanio disponible sobre el soporte y a la formación de catalizadores con actividades más altas lo cual, sin pretender limitarse a ninguna teoría, puede ser debido a un mayor número de lugares de polimerización catalíticamente activos. La mayor incorporación de titanio puede permitir también la producción de polímeros con un mayor índice de fusión (MI), un mayor índice de fusión de carga alta (HLMI), un polímero con un peso molecular más bajo, un polímero con una distribución de pesos moleculares más ancha, o sus combinaciones. El HLMI representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 2,1 mm de diámetro sometida a una fuerza de 21.600 gramos a 190°C, como se determina se acuerdo con la norma ASTM D 1238. El uso de titanio para aumentar el HLMI de un polímero ha sido descrito por McDaniel et. al. en "The Activation of the Phillips Petroleum Catalyst, publicado en la *Journal of Catalysis* (1983); Volumen 82; páginas 118-126.

Los catalizadores de la presente descripción (es decir, CTSCs) son adecuados para su uso en cualquier método de polimerización de olefinas conocido en la técnica, usando diversos tipos de reactores de polimerización. Según se usa en esta memoria, "un reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefinas para producir homopolímeros o copolímeros. Dichos homopolímeros y copolímeros se refieren como resinas o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen los que pueden referirse como reactores de tandas, de suspensión, de fase gaseosa, de solución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales de etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos en tandas o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continuo. Los procedimientos pueden incluir también el reciclado directo parcial o total de un monómero sin reaccionar, un comonómero sin reaccionar, y/o un diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo tipo o de diferente tipo. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados mediante un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros originados en el primer reactor de polimerización al interior del segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. De manera alternativa, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual del polímero desde uno reactor a los siguientes reactores para una polimerización continuada. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero sin limitarse a los mismos, reactores de bucle múltiples, reactores de gases múltiples, o una combinación de reactores de bucle y de gases, reactores de alta presión múltiples o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o de gases. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie o en paralelo.

Según un aspecto de la descripción, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle. Dichos reactores pueden comprender bucles verticales u horizontales. Se pueden alimentar continuamente un monómero, un diluyente, un catalizador y opcionalmente cualquier comonómero a un reactor de bucle en el que se produce la polimerización. Generalmente, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. Se puede extraer el efluente del reactor para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, un monómero y/o un comonómero. Se pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación que incluyen, pero sin limitarse a las mismas, extracción que puede incluir cualquier combinación de adición de calor o reducción de presión; separación por acción ciclónica o bien en un ciclón o en un hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se describe un procedimiento de polimerización en suspensión (también conocido como el procedimiento de forma de partículas), por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N° 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Diluyentes adecuados usando en polimerización en suspensión incluyen, pero sin limitarse a los mismos, el monómero que es polimerizado y los compuestos hidrocarbonados que son líquidos en las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen pero sin limitarse a los mismos, compuestos hidrocarbonados tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Se pueden producir algunas reacciones de polimerización cíclicas bajo condiciones globales en las que no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero propileno como se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.455.314.

Según todavía otro aspecto de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas son conocidos en la técnica y pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más de los monómeros continuamente recirculados a través del lecho fluidizado en presencia del catalizador en las condiciones de polimerización. Se puede sacar una corriente de reciclado del lecho fluidizado y reciclar de vuelta en el reactor. Simultáneamente, se puede extraer producto polímero del reactor y se puede añadir monómero nuevo de recién aportación para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para la polimerización en fase gaseosa de múltiples etapas de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes, mientras se alimenta un polímero que contiene un catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Se describe un tipo de reactor de fase gaseosa en las Patentes de EE.UU. N° 5.352.749, N° 4.588.790 y N° 5.436.304.

Según todavía otro aspecto de la descripción, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave, ambos son bien conocidos en la técnica. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden un monómero, iniciadores o catalizadores de recién aportación. Se puede meter monómero en una corriente gaseosa inerte e introducirlo en una zona del reactor. Se pueden meter iniciadores, catalizadores, y/o componentes de catalizadores en la corriente gaseosa e introducirlos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas se pueden entremezclar para la polimerización. Se pueden emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

Según todavía otro aspecto de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en el que el monómero se pone en contacto con la composición catalizadora mediante agitación u otros medios adecuados. Se puede emplear un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero se puede llevar en la fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia del material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán lugar a la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener las mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. Estos reactores se conocen en la técnica.

Reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de material en bruto, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes del catalizador, y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Sistemas de reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender además sistemas para la purificación de materia prima, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio, y control del procedimiento.

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades de resinas incluyen temperatura, presión y las concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, al peso molecular del polímero y a la distribución de pesos moleculares. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de energías libres de Gibbs. Típicamente, esto incluye de 60 °C a 280 °C, por ejemplo, y de 70 °C a 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas variarán también según el reactor y el tipo de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente inferior a 6995,8 KPa. La presión para la polimerización en fase gaseosa es usualmente de 1479,9- 3548,4 KPa. La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave opera generalmente a 137996,1-517207,8 KPa. Los reactores de polimerización pueden operar también en una región supercrítica que ocurre a temperaturas y presiones generalmente más altas. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

En una realización, se emplea un procedimiento de polimerización en suspensión en el que el catalizador es suspendido en un medio orgánico inerte y agitado para mantenerlo en suspensión en todo el proceso de polimerización. El medio orgánico puede ser, por ejemplo, una parafina, una cicloparafina o un compuesto aromático. Para la producción de polímeros de etileno, el proceso de polimerización en suspensión se puede realizar en una zona de reacción a una temperatura de 50 °C a 110 °C y a una presión comprendida en el intervalo de 689,5 KPa a 4826,3 KPa o superior. Se coloca al menos un monómero en la fase líquida de la suspensión en la que el catalizador está suspendido, proporcionando de este modo contacto entre el monómero y el catalizador. La actividad

y productividad del catalizador son relativamente altas. Según se usa en esta memoria, la actividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado por hora, y la productividad se refiere a gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado.

- 5 La concentración de diversos reactivos se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se conformará por la resina y el método de conformado de ese producto determina las propiedades de la resina deseadas. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, deslizamiento, relajación para estrés y de dureza. Las propiedades físicas incluyen medidas de densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vitrea, temperatura de fusión y cristalización, densidad, estereoregularidad, resistencia al desarrollo de grietas, ramificaciones de cadena larga y medidas reológicas.

15 Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores y donadores de electrones son importantes en la producción de estas propiedades de la resina. Se usa comonómero para controlar la densidad del producto. Se usa hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Se pueden usar co-catalizadores para alquilar, contaminadores de depuración, para controlar el peso molecular y/o modificar la distribución de pesos moleculares. Se pueden usar modificadores para controlar las propiedades del producto y donadores de electrones para alterar la estereoregularidad. Además, se debe minimizar la concentración de contaminadores ya que afectan a las reacciones y a las propiedades del producto.

20 Después de la polimerización, se pueden añadir aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor tratamiento durante la fabricación y para conseguir las propiedades deseadas en el producto acabado. Los aditivos incluyen modificadores de la superficie, tales como agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, espesantes; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; ayudantes de tratamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes de llama, agentes antiestáticos, eliminadores, absorbedores, mejoradores del olor, y agentes de degradación.

30 Se pueden producir polímeros tales como homopolímeros y copolímeros de polietileno con otras mono-olefinas de la manera descrita anteriormente, usando los CTSC preparados como se describe en esta memoria. Las resinas polímeras producidas como se describe en esta memoria se pueden conformar en artículos de fabricación o en artículos de uso final usando técnicas conocidas en la técnica tales como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformado, y colado. Por ejemplo, se puede extruir una resina polímera en una lámina, que luego es termoconformada en un artículo de uso final tal como un recipiente, una taza, una bandeja, un palé, un juguete o un componente de otro producto. Ejemplos de otros artículos de uso final en los que las resinas polímeras pueden ser conformadas incluyen tuberías, películas, botellas, fibras, etcétera. Artículos de uso final adicionales serían evidentes para los expertos en la técnica.

Ejemplos

40 Habiéndose descrito de forma general la invención, los siguientes ejemplos se proporcionan como realizaciones particulares de la invención y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no pretende que limiten de ningún modo la especificación de las reivindicaciones que siguen.

45 Ejemplo 1

Se investigó el uso de titanio trivalente en la preparación de un catalizador de polimerización. Se prepararon muestras testigo de catalizador usando una sílice obtenida de W.R. Grace que tenía una superficie específica de 500 m²/g y un volumen de poros de 1,6 cm³/g. Para activar el catalizador, se colocaron aproximadamente 10 gramos en un tubo de cuarzo de 4,44 cm fijado con un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Mientras el catalizador estaba soportado en el disco, se sopló aire seco a través del disco a una velocidad lineal de 45,3 l a 50,5 l por hora. Luego se encendió un horno eléctrico situado alrededor del tubo de cuarzo y se elevó la temperatura a un ritmo de 400 °C/hora hasta la temperatura indicada, tal como 600 °C. A esa temperatura se dejó que la sílice fluidizara durante tres horas en el aire seco. Después, el catalizador se recogió y se almacenó en nitrógeno seco, en el que estaba protegido de la atmósfera hasta que estuvo listo para el ensayo. No se permitió nunca que sufriera ninguna exposición a la atmósfera.

60 Se realizaron ciclos de polimerización en un reactor de acero de 2,2 litros equipado con un agitador marino que giraba a 400 rpm. El reactor estaba rodeado de una camisa de acero que contenía metanol en ebullición con una conexión a un condensador de acero. El punto de ebullición del metanol se controló variando la presión de nitrógeno aplicada al condensador y la camisa, los que permitió un control preciso de la temperatura hasta dentro de medio grado centígrado, con ayuda de instrumentos de control electrónicos. A menos que se indique de otro modo, se cargó en primer lugar una pequeña cantidad (0,01 a 0,10 gramos normalmente) del catalizador sólido en nitrógeno en un reactor en seco. Luego, se cargaron 1,2 litros de líquido de isobutano y se calentó el reactor hasta la temperatura especificada, usualmente alrededor de 90 °C. Finalmente, se añadió etileno al reactor para igualar una presión fijada, normalmente 3893,1 KPa, la cual se atuvo durante el experimento. Se dejó que la agitación

continuase durante el tiempo especificado, usualmente alrededor de una hora, y se anotó la actividad registrando el flujo de etileno en el reactor para mantener la presión establecida.

5 Después del tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recuperar un polvo de polímero granular. En todos los casos, el reactor estaba limpio sin indicios de ninguna escama, recubrimiento u otras formas de suciedad en la pared. El polvo de polímero luego se retiró y se pesó. Se especificó la actividad como gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado por hora.

10 Se realizó la polimerización de etileno usando el etileno obtenido de Union Carbide Corporation. Este etileno se purificó adicionalmente a través de una columna de cuentas de 0,63 cm de alúmina Alcoa A201, activadas a 250 °C en nitrógeno. El isobutano era de calidad de polimerización obtenido de Phillips Petroleum Co., Borger, Texas. El isobuteno se purificó adicionalmente mediante destilación y luego se hizo pasar a través de una columna de cuentas de 0,63 cm de alúmina Alcoa A201, activada a 250 °C en nitrógeno. El 1-hexeno era de la calidad de polimerización obtenida de Chevron Chemicals. Se purificó adicionalmente purgando con nitrógeno y se almacenó sobre un tamiz molecular 13X activado a 250 °C.

20 Se determinó en índice de Fusión (MI) en gramos de polímero por diez minutos según la norma ASTM D1238-E, estado 190/2, a 19 °C, con 2.160 gramos de peso. Se determinó en índice de Fusión de Carga Alta (HLMI, g/10 min.) según la norma ASTM D1238-F, Estado 190/21,6, a 190 °C, con un peso de 21.600 gramos.

25 Se prepararon dos de las muestras de catalizador para que no contuvieran titanio impregnado dos muestras de sílice de 20 gramos con una solución acuosa que contenía 0,5 g de Cr/g de solución como acetato crómico. Se añadieron 40 ml de solución de acetato crómico, dando lugar a un mojado incipiente. El catalizador final, que contenía 1% en peso de Cr, se preparó secando la mezcla en un horno de vacío durante toda la noche a 110 °C. Estos catalizadores luego se activaron a 700 °C y a 900 °C y sirvieron como referencias. Los resultados de los ciclos de polimerización con este catalizador se muestran en la Tabla 1 siguiente como ciclos 1 y 5.

30 Se preparó una tercera muestra de catalizador impregnado primero 8% de titanio como una solución acuosa de TiOSO_4 , de nuevo hasta mojado incipiente, secando seguidamente en un horno en vacío a 110 °C. Esta sílice-titanio luego se calcinó a 500 °C en un esfuerzo por unir el titanio. Esto se siguió de impregnación con una solución de Cr^{3+} -acetilacetato en tolueno, de nuevo hasta mojado incipiente y para ajustar un catalizador final que contenía 1% en peso de Cr. La sílice mojada en tolueno luego se secó en nitrógeno, evitando la exposición al aire ambiental. Finalmente, la mezcla se activó en aire seco a 700 °C, lo que transformaba el Cr trivalente en su forma hexavalente, de la que proceden los lugares activos. El titanio se aplicó antes que el cromo en un esfuerzo por maximizar su efecto sobre el índice de fusión del polímero. Este catalizador luego se ensayó para determinar su comportamiento en la polimerización, y los resultados se enumeran a continuación en la Tabla 1 como ciclos 2,3 y 4. Se esperó que la influencia de la titanio fuese más destacable en el potencial del índice de fusión del catalizador, lo cual pudo ser estimado examinando el índice de fusión o el índice de fusión de carga alta (HLMI) medido. Comparando los ciclos de Ti^{4+} 2 a 4 con el testigo "sin Ti" en el ciclo 1, todos ellos fueron activados a 700 °C, se observó poca mejora o no se observó mejora en el índice de fusión o HLMI.

45 Se preparó también otra muestra de catalizador a partir de la misma sílice y mediante un procedimiento similar, sin embargo, en estas muestras la sílice se impregnó con una solución acuosa de sulfato de Ti^{3+} , nuevamente hasta conseguir un 8% de Ti. Luego, esta sílice se secó en nitrógeno para evitar la oxidación prematura del titanio. Después de secarse, las muestras de catalizador se calcinaron, en nitrógeno hasta 300 °C y luego en aire hasta 900 °C. Un cambio de color del azul a blanco indicaba que este tratamiento había oxidado finalmente el Ti^{3+} a Ti^{4+} . Luego, se aplicó Cr como se describió anteriormente, usando Cr^{3+} -acetilacetato en tolueno. La activación final se realizó en aire seco a 400 °C para transformar el Cr^{3+} en Cr^{6+} , en el precursor de lugares activos. Colocando el Cr después del Ti, se esperaba que este ayudase a que el titanio se uniera a la sílice. Se usó un disolvente no acuoso para evitar la hidratación, y la posible rotura de los enlaces Si-O-Ti. Este catalizador luego se ensayó para determinar su comportamiento en la polimerización y los resultados se muestran a continuación en la Tabla 1 como ciclos 6 y 7. Estos dos ciclos se van a comparar con el testigo 5, que no tenía Ti, debido a que en ambos casos la temperatura máxima de calcinación era 900 °C. De esta comparación está muy claro que el catalizador experimental (ciclos 6 y 7) presenta un potencial de índice de fusión mucho más alto que el catalizador testigo (ciclo 5). Esto resulta obvio examinando el índice de fusión o el HLMI medido. Esto indica que, mientras que la impregnación del Ti^{4+} no tenía efecto, la impregnación de Ti^{3+} de este modo tenía un mayor efecto sobre el índice de fusión o HLMI. De hecho, el potencial del índice de fusión del catalizador de Ti^{3+} era tan alto que la temperatura del reactor tuvo que ser bajada 5 °C y 10 °C para evitar que se produjese un polímero que tuviera un índice de fusión demasiado alto (cera). Para los catalizadores de cromo, en general, la disminución de la temperatura del reactor disminuye el índice de fusión obtenido. Sin embargo, en este caso observamos que, incluso aunque la temperatura del reactor se bajó 5 °C (ciclo 6), el índice de fusión o el HLMI obtenido es todavía más alto que el del testigo (ciclo 5). De este modo, los catalizadores producidos con el Ti^{3+} acuoso proporcionaron un polímero que tenía un potencial de índice de fusión más alto que el testigo. Incluso, cuando se disminuyó la temperatura del reactor 10 °C (en el ciclo 7), el índice de fusión obtenido era todavía muy apreciable y el HLMI era igual al del ciclo del testigo, preparado a una temperatura del reactor 10 °C más alta.

5 El mismo procedimiento exacto luego se usó para preparar otro catalizador, pero en su lugar usando la sal de Ti^{+4} , $TiOSO_4$. Después de la impregnación acuosa del Ti, y del secado, el soporte se calcinó a $900^\circ C$. Finalmente, se aplicó 1% de Cr como se describió anteriormente usando Cr^{3+} -acetilacetato en tolueno. De nuevo, la calcinación final se realizó en aire seco a $400^\circ C$ para oxidar el Cr trivalente a su forma hexavalente. Este catalizador luego se ensayó para determinar su comportamiento en la polimerización, y los resultados se muestran en la Tabla 1 como ciclo 8. Este ciclo se comparó también con el ciclo 5 del testigo "sin Ti", y muestra que este catalizador no alcanza el índice de fusión o HLMI del polímero. De hecho, el potencial de índice de fusión del polímero se disminuyó en gran medida. Se puede comparar también el ciclo 8 directamente con los ciclos 6 y 7, en los que el procedimiento y la activación fueron idénticos excepto que se usó Ti^{+4} en el ciclo 8 y se usó Ti^{+3} en los ciclos 6 y 7. Cuando se impregnaron a partir de una solución acuosa, los catalizadores preparados usando Ti^{+3} originaron polímeros que tenían un aumento en el índice de fusión, mientras que los catalizadores preparados usando Ti^{+4} no produjeron polímeros con un índice de fusión incrementado. Puesto que el Ti^{+3} es finalmente transformado en Ti^{+4} durante la activación, concluimos que sólo el Ti^{+3} es capaz de interactuar de manera efectiva con la superficie de la sílice en un ambiente acuoso.

15

Tabla 1

N° de muestra	Titanio añadido	Temperatura de activación ($^\circ C$)	Temperatura de reacción ($^\circ C$)	Catalizador cargado (g)	g de PE producido	Tiempo de reacción (minutos)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	Respuesta a la cizalladura HLMI/MI
1	No	700	105	0,0905	214	48,2	0,14	13,2	94,7
2	Ti^{+4}	700	105	0,0823	166	77	0,19	15,9	82,0
3	Ti^{+4}	700	105	0,1427	120	32	0,19	17,5	93,8
4	Ti^{+4}	700	105	0,1748	44	162	0,22	19,8	89,8
5	No	900	105	0,1225	241	57	1,24	69,3	55,9
6	Ti^{+3}	900/400	100	0,6151	245	50	4,47	202,5	45,3
7	Ti^{+3}	900/400	95	0,6034	222	33	0,53	68,7	128,9
8	Ti^{+4}	900/400	105	0,3085	171	66	0,096	9,8	102,5

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para preparar un catalizador que comprende:
- 5 poner en contacto un soporte con un compuesto que contiene cromo y una solución acuosa que comprende un compuesto de titanio trivalente; y calcinar el soporte después de la adición del titanio y del cromo.
- 2.- El método de la reivindicación 1, en el que el soporte comprende un óxido inorgánico.
- 10 3.- El método de la reivindicación 1, en el que el soporte comprende sílice.
- 4.- El método de la reivindicación 1, en el que la superficie específica del soporte está comprendida en el intervalo de $100\text{m}^2/\text{g}$ a $1000\text{m}^2/\text{g}$.
- 15 5.- El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de titanio trivalente comprende TiCl_3 , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ti}(\text{OAc})_3$, oxilato de $\text{Ti}(+3)$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_3$, lactato de $\text{Ti}(+3)$ y sus combinaciones.
- 6.- El método de la reivindicación 1, en el que el titanio está presente en el catalizador en una cantidad comprendida en el intervalo de 0,1% a 10% en peso del catalizador.
- 20 7.- El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene cromo es un compuesto soluble en agua.
- 8.- El método de la reivindicación 1, en el que el cromo está presente en el catalizador en una cantidad comprendida en el intervalo de 0,01% a 10% en peso del catalizador.
- 25 9.- El método de la reivindicación 1, en el que el soporte se pone en contacto con el compuesto que comprende titanio trivalente antes de ponerlo en contacto con el compuesto que contiene cromo, o en el que el soporte se pone en contacto con el compuesto que comprende titanio trivalente después de ponerlo en contacto con el compuesto que contiene cromo, o en el que el soporte se pone en contacto simultáneamente con el compuesto que comprende titanio trivalente y el compuesto que contiene cromo.
- 30 10.- El método de la reivindicación 1, en el que la calcinación se realiza a una temperatura comprendida en el intervalo de 400°C a 1000°C ,