

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 273**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

C08F 4/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2009 E 09739164 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2271681**

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

30 Prioridad:

30.04.2008 US 113061

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

10.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 442 273 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 para la preparación de un catalizador de polimerización

ANTECEDENTES

Campo de la técnica

- 5 La presente descripción se refiere a composiciones de catalizadores. Más concretamente, la presente descripción se refiere a métodos para la preparación de composiciones de catalizadores de polimerización.

Antecedentes

- 10 Los catalizadores de polimerización son conocidos en la técnica, sin embargo los métodos para producir estos catalizadores pueden experimentar diversos inconvenientes. Las mejoras en los métodos para la preparación de los catalizadores de polimerización pueden reducir los costes asociados con la producción de los catalizadores y con la mejora de la economía de los procesos. Por eso, hay una necesidad creciente de desarrollar nuevos métodos para la preparación de catalizadores de polimerización.

COMPENDIO

- 15 Lo descrito en la presente memoria es un método que comprende poner en contacto un soporte con un compuesto que contiene cromo y un compuesto que contiene estaño para producir un precursor de catalizador, y activar el precursor del catalizador en un intervalo de temperatura desde aproximadamente 400 °C hasta aproximadamente 700 °C para producir un catalizador de polimerización.

- 20 Además, Lo descrito en la presente memoria es un método que comprende poner en contacto un soporte con un compuesto que contiene cromo y un compuesto que contiene estaño para producir un precursor de catalizador, activar el precursor del catalizador en un intervalo de temperatura desde aproximadamente 400 °C hasta aproximadamente 700 °C para producir un catalizador de polimerización, y poner en contacto el catalizador de polimerización con etileno en una zona de reacción en condiciones de reacción adecuadas para formar polietileno en donde la distribución del peso molecular del polietileno está ensanchada. El documento GB 1.505.818 se refiere a un proceso para la preparación de un catalizador de polimerización y a su uso en la polimerización de olefinas. Dicho proceso comprende calentar un soporte de catalizador tal como una sílice junto con un compuesto metálico tal como cloruro estannoso e incorporar un compuesto de cromo, seguido de una activación a una temperatura entre 100 y 900 °C. El documento US 3.676.417 se refiere a una composición de catalizador, a un método para su preparación y a un proceso de polimerización que lo emplea en donde se forma un polímero con una estrecha distribución del peso molecular. Dicha composición de catalizador comprende un soporte material, un compuesto de cromo en el que el cromo está al menos parcialmente en un estado hexavalente y un compuesto de galio o de estaño.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para una comprensión más completa de la presente descripción y las ventajas de la misma, ahora se hace referencia a la siguiente breve descripción, tomados junto con los dibujos adjuntos y la descripción detallada, en donde números de referencia similares representan partes similares.

- 35 La Figura 1 es un registro de $dW/d(\log M)$ como una función del logaritmo del peso molecular de las muestras del ejemplo comparativo.

La Figura 2 es un registro de $dW/d(\log M)$ como una función del logaritmo del peso molecular de las muestras del Ejemplo 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 40 Debe comprenderse desde el principio que aunque una implementación ilustrativa de una o más realizaciones se proporcionan más adelante, los sistemas descritos y/o los métodos pueden implementarse usando cualquier número de técnicas, ya sean recientemente conocidas o que sigan estando vigentes. La descripción de ninguna forma debería limitarse a las implementaciones ilustrativas, dibujos, y técnicas ilustradas más adelante, incluidos los diseños ejemplares y las implementaciones ilustradas y descritas en la presente memoria, sino que pueden ser modificadas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

- 50 Lo descrito en la presente memoria son composiciones de catalizadores que comprenden un soporte, cromo y estaño, y métodos de fabricar y usar el mismo. En una realización, un método de preparar un catalizador comprende poner en contacto un soporte con un compuesto que contiene cromo y un compuesto que contiene estaño. Tales catalizadores pueden funcionar como catalizadores de polimerización. En lo sucesivo, tales catalizadores se denominarán catalizadores de polimerización que contienen estaño (TCPC). Los TCPC pueden presentar un aumento en la actividad de polimerización y producir composiciones poliméricas con una distribución del peso molecular ensanchada con un aumento de los componentes de bajo peso molecular si se compara con un catalizador similar de otra índole que no contenga estaño (p. ej., el catalizador de Cr/Si). Además, los TCPC pueden

presentar una actividad de polimerización y producir composiciones poliméricas con una distribución del peso molecular que sea comparable a la observada cuando se emplea un catalizador de cromo/sílice/titania (es decir, un catalizador de Cr/Si/Ti).

5 En una realización, el TCPC comprende un soporte que comprende sílice. El soporte puede contener más que 50 por ciento (%) de sílice, alternativamente más que 75 % de sílice, alternativamente más que 90 % de sílice respecto al peso del soporte. El soporte puede tener una superficie específica y un volumen de poros eficaces para mantener activo un catalizador. La superficie específica del soporte puede variar desde 100 metros cuadrados partido por gramo (m^2/g) hasta $1.000 m^2/g$, alternativamente desde $200 m^2/g$ hasta $800 m^2/g$, alternativamente desde $250 m^2/g$ hasta $700 m^2/g$. Adicionalmente, el volumen de poros del soporte puede variar desde 0,5 centímetros cúbicos partido por gramo (cm^3/g) hasta $3,5 cm^3/g$, alternativamente desde $0,8 cm^3/g$ hasta $3 cm^3/g$, o alternativamente desde $1,0 cm^3/g$ hasta $2,5 cm^3/g$. El soporte de sílice puede ser preparado usando cualquier método adecuado, por ejemplo el soporte de sílice puede ser preparado sintéticamente por hidrólisis de tetraclorosilano ($SiCl_4$) con agua o poniendo en contacto silicato de sodio con un ácido mineral. En una realización, el soporte de sílice puede tener una superficie específica que varía desde $100 m^2/g$ hasta $1.000 m^2/g$ y un volumen de poros que varía desde $0,1 cm^3/g$ hasta $2,8 cm^3/g$. Un ejemplo de soporte de sílice adecuado para usar en esta descripción incluye sin limitación ES70 que es un soporte de sílice con una superficie específica de $300 m^2/g$, y un volumen de poros de $1,6 cm^3/g$ que está comercialmente disponible de Inneos Co. El soporte puede incluir componentes adicionales que no afectan desfavorablemente al TCPC, tal como zirconia, alúmina, toria, magnesia, fluoruro, sulfato, fosfato, o mezclas de los mismos.

20 En una realización, el soporte puede estar presente en el TCPC en cantidades desde 50 % en peso hasta 99 % en peso basado en el peso final de TCPC, alternativamente desde 75 % en peso hasta 99 % en peso, alternativamente desde 90 % en peso hasta 99 % en peso. En la presente memoria el peso final de TCPC se refiere al peso de TCPC después de todas las etapas del proceso.

25 En una realización, el TCPC comprende cromo que puede ser introducido en la composición mediante el contacto del soporte con al menos un compuesto que contiene cromo. El compuesto que contiene cromo puede ser uno o más compuestos que comprenden cromo en el estado de oxidación hexavalente (en lo sucesivo Cr (VI)) o que comprenden un material adecuado para la transformación en Cr (VI). En una realización, el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto que contiene cromo soluble en agua; alternativamente el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en hidrocarburos. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto de cromo (II), un compuesto de cromo (III), o combinaciones de los mismos.

30 Compuestos de cromo (III) adecuados incluyen carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, pirroluros de cromo, benzoatos de cromo, dionatos de cromo, nitratos de cromo, sulfatos de cromo, o combinaciones de los mismos. Compuestos de cromo (III) específicos incluyen pero no se limitan a isooctanoato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), cloruro de cromo (III), tris(2-etilhexanoato) de cromo (III), fluoruro crómico, oxi-2-etilhexanoato de cromo (III), dicloroetilhexanoato de cromo (III), acetilacetato de cromo (III), acetato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), laurato de cromo (III), sulfato de cromo (III), oxalato de cromo (III), benzoato de cromo (III), pirroluro(s) de cromo (III), perclorato de cromo (III), clorato de cromo (III), o combinaciones de los mismos. Compuestos de cromo (II) adecuados incluyen pero no se limitan a fluoruro cromoso, cloruro cromoso, bromuro cromoso, yoduro cromoso, bis(2-etilhexanoato) de cromo (II), acetato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), laurato de cromo (II), estearato de cromo (II), oxalato de cromo (II), benzoato de cromo (II), pirroluro(s) de cromo (II), sulfato cromoso, o combinaciones de los mismos.

45 Ejemplos de otros adecuados compuestos que contienen cromo incluyen cromato de butilo terciario en un líquido hidrocarbonado; trióxido de cromo en agua; acetato de cromo en agua; nitrato de cromo en alcohol; compuestos organocromo cerivalentes tal como los complejos de cromo con enlaces pi, por ejemplo, cromodicumeno y cromodibenceno; o combinaciones de los mismos. Los complejos de cromo con enlaces pi se describen en la patente de EE.UU. nº 3.976.632.

50 En una realización, el cromo puede estar presente en el TCPC en cantidades desde 0,1 % en peso hasta 10 % en peso basado en el peso final del TCPC, alternativamente desde 0,2 % en peso hasta 5 % en peso, y alternativamente desde 0,5 % en peso hasta 2 % en peso.

55 En una realización, el TCPC comprende estaño que puede ser introducido en la composición al poner en contacto el soporte con al menos un compuesto que contiene estaño. El compuesto que contiene estaño puede ser uno o más compuestos que comprenden estaño en el estado de oxidación tetravalente (en lo sucesivo Sn(IV)). En una realización, el compuesto que contiene estaño es un compuesto soluble en agua, alternativamente el compuesto que contiene estaño es un compuesto soluble en hidrocarburos.

Compuestos de estaño (IV) adecuados incluyen óxido de estaño (IV); haluros de estaño (IV) tal como cloruro de estaño (IV), bromuro de estaño (IV), yoduro de estaño (IV); tetraalcoxiestaño tal como tetrametoxiestaño, tetraetoxiestaño, tetrabutoxiestaño, tetrafenoxiestaño; sulfuro de estaño (IV); o combinaciones de los mismos.

- Ejemplos de otros adecuados compuestos que contienen estaño (IV) incluyen peróxido de estaño; anhídrido estánnico; trihaluros de alcoxiestaño tal como tricloruro de metoxiestaño, tricloruro de etoxiestaño, tricloruro de butoxiestaño, tricloruro de fenoxiestaño, tribromuro de etoxiestaño; compuestos haluro de trialcoxiestaño tal como cloruro de trimetoxiestaño, cloruro de trietoxiestaño, cloruro de tributoxiestaño, cloruro de trifenoxiestaño, bromuro de trietoxiestaño; tributilestaño, óxido de tributilestaño; hidruro de trifenilestaño; compuestos estannatos que contienen el ion SnO_3^{2-} o el $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ tal como Na_2SnO_3 , $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; hidróxido estannoso ($\text{Sn}(\text{OH})_2$); ácido estánnico (hidróxido estánnico $\text{Sn}(\text{OH})_4$); alcóxidos de estaño; amidas de estaño; nitrito de estaño; oxalato de estaño; estannatos de alquilo; o combinaciones de los mismos.
- En una realización, el estaño puede estar presente en el TCPC en cantidades desde 0,5 % en peso hasta 25 % en peso basado en el peso final del TCPC, alternativamente desde 1 % en peso hasta 15 % en peso, o desde 2 % en peso hasta 10 % en peso.
- En una realización, un método de preparar un TCPC comprende poner en contacto un soporte (p. ej., sílice), uno o más compuestos que contienen cromo, y uno o más compuestos que contienen estaño. La puesta en contacto de los componentes del catalizador puede ser llevada a cabo simultáneamente o de forma separada en cualquier orden deseado por el usuario y compatible con el proceso. El compuesto que contiene cromo puede ser puesto en contacto con el soporte por cualquier método adecuado tal como, por ejemplo, por intercambio iónico, humedad incipiente, rellenado de poro, impregnación acuosa, impregnación con disolvente orgánico, revestimiento en fundido, cogelatinización, o similar. El compuesto que contiene estaño puede ser puesto en contacto con el soporte por cualquier método adecuado tal como, por ejemplo, por cogelatinización, revestimiento, o deposición de vapor.
- En una realización, un método de preparar un TCPC comprende poner en contacto un soporte (p. ej., sílice) con uno o más compuestos que contienen estaño para formar una mezcla Sn/Si, seguido de la puesta en contacto de la mezcla Sn/Si con uno o más compuestos que contienen cromo para formar un precursor de TCPC (es decir, mezcla Sn/Si/Cr), que puede ser tratado y activado adicionalmente como se describe posteriormente en la presente memoria.
- En una realización, puede ponerse en contacto estaño con un soporte de sílice por cogelatinización en donde sílice y estaño están coprecipitados. Por ejemplo, un compuesto que contiene estaño puede ponerse primero en contacto con un ácido mineral (p. ej., ácido hidroc্লórico, ácido acético, ácido sulfúrico) para formar un ácido que contiene estaño. El método de formar el TCPC puede comprender, adicionalmente, la introducción de un silicato de metal alcalino (p. ej., silicato sódico) en el ácido que contiene el compuesto de estaño para formar un hidrogel y después envejecer el hidrogel durante un apropiado período de tiempo para producir un hidrogel de Sn/Si envejecido. El hidrogel de Sn/Si envejecido puede lavarse, adicionalmente, poniéndolo en contacto con un compuesto orgánico soluble en agua (p. ej., un alcohol) para producir una mezcla de un hidrogel de Sn/Si exento de metal alcalino y un compuesto orgánico soluble en agua. El método puede comprender adicionalmente separar el hidrogel de Sn/Si exento de metal alcalino del compuesto orgánico soluble en agua para formar un xerogel de Sn/Si.
- Un TCPC precursor puede ser formado poniendo en contacto el xerogel Sn/Si con uno o más compuestos que contienen cromo del tipo previamente descrito en la presente memoria. El compuesto que contiene cromo puede estar en una solución acuosa u orgánica o un vapor que es incorporado en el TCPC usando cualquier método adecuado. Por ejemplo, el cromo puede ser incorporado en el TCPC por impregnación del xerogel Sn/Si hasta humedad incipiente; a través de la formación de una suspensión con el compuesto que contiene cromo y xerogel Sn/Si; o por depósito de vapor del compuesto que contiene cromo sobre el xerogel Sn/Si. En una realización, el compuesto que contiene cromo está en una solución acuosa u orgánica y se pone en contacto con el xerogel Sn/Si en un intervalo de temperatura desde 0 °C hasta 200 °C, alternativamente desde 10 °C hasta 190 °C, alternativamente desde 25 °C hasta 150 °C. En una realización alternativa, el compuesto que contiene cromo es incorporado en el xerogel Sn/Si por depósito de vapor en un intervalo de temperatura desde 0 °C hasta 500 °C, alternativamente desde 10 °C hasta 490 °C, alternativamente desde 25 °C hasta 450 °C. La composición resultante puede secarse después usando cualquier medio adecuado (p. ej., secado por pulverización, secado rápido, secado al horno, secado con vacío, rotoevaporación) en un intervalo de temperatura desde 0 °C hasta 200 °C, alternativamente desde 10 °C hasta 190 °C, y alternativamente desde 25 °C hasta 150 °C.
- En otra realización, el estaño puede ser introducido en el soporte de sílice por la aplicación de un revestimiento de estaño sobre el soporte. El revestimiento de estaño se puede preparar aplicando una mezcla que contiene un compuesto de estaño suspendido o disuelto en un disolvente adecuado sobre el soporte. Un disolvente como el que se define en la presente memoria es una sustancia, normalmente pero sin limitarse a un líquido, capaz de disolver o suspender otra sustancia. Disolventes adecuados incluyen alcoholes, alcanos, cetonas, ésteres, ésteres dibásicos, o combinaciones de los mismos. El disolvente puede ser metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 2-metil-1-propanol, alcohol neopentílico, alcohol isopropílico, propanol, 2-butanol, butanodiolos, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, metiletilcetona, cualquier combinación de los mismos, o cualquier otro disolvente descrito en la presente memoria.
- Un TCPC precursor puede ser formado poniendo en contacto la sílice revestida con Sn con uno o más compuestos que contienen cromo del tipo previamente descrito en la presente memoria. El compuesto que contiene cromo puede ser puesto en contacto con la sílice revestida con Sn durante un período de tiempo desde 1 minuto hasta 24 horas,

alternativamente desde 5 minutos hasta 12 horas, alternativamente desde 1 hora hasta 5 horas. El compuesto que contiene cromo puede ser una solución acuosa u orgánica que se incorpora en el TCPC usando cualquier método adecuado. Por ejemplo, el cromo puede ser incorporado en el TCPC por impregnación de la sílice revestida con Sn hasta humedad incipiente; a través de la formación de una suspensión con el compuesto que contiene cromo y sílice revestida con Sn; o por depósito de vapor del compuesto que contiene cromo sobre la sílice revestida con Sn. En una realización, el compuesto que contiene cromo es una solución acuosa u orgánica y se pone en contacto con la sílice revestida con Sn en un intervalo de temperatura desde 0 °C hasta 200 °C, alternativamente desde 10 °C hasta 190 °C, alternativamente desde 25 °C hasta 150 °C. En una realización alternativa, el compuesto que contiene cromo es incorporado en la sílice revestida con Sn por deposición de vapor en un intervalo de temperatura desde 0 °C hasta 500 °C, alternativamente desde 10 °C hasta 490 °C, alternativamente desde 25 °C hasta 450 °C. La composición resultante puede secarse después usando cualquier medio adecuado (p. ej., secado por pulverización, secado rápido, secado al horno, secado con vacío, rotoevaporación) en un intervalo de temperatura desde 0 °C hasta 200 °C, alternativamente desde 10 °C hasta 190 °C, alternativamente desde 25 °C hasta 150 °C.

En otra realización, el estaño puede ser introducido en el soporte de sílice por la impregnación del soporte de sílice con una solución que comprende un compuesto que contiene estaño. Por ejemplo, el soporte de sílice puede ser impregnado de forma acuosa con un compuesto que contiene estaño soluble en agua tal como cloruro de estaño (IV) para formar una mezcla Sn/Si. Alternativamente, el soporte de sílice puede ser impregnado con un compuesto que contiene estaño soluble en hidrocarburos para formar la mezcla Sn/Si. La mezcla Sn/Si puede ponerse en contacto adicionalmente con uno o más compuestos que contienen cromo para formar un TCPC precursor como se ha descrito previamente en la presente memoria.

Alternativamente, un método de preparar un TCPC comprende poner en contacto un soporte (es decir, sílice) con un compuesto que contiene cromo del tipo previamente descrito en la presente memoria para formar una mezcla Cr/Si. La mezcla Cr/Si puede ponerse en contacto después con un compuesto que contiene estaño por deposición de vapor del compuesto que contiene estaño sobre la mezcla Cr/Si para formar un TCPC precursor. Por ejemplo, el compuesto que contiene estaño puede comprender un compuesto de estaño volátil tal como cloruro estannoso que después puede mezclarse con un gas portador tal como por ejemplo nitrógeno, y/o aire. El gas portador que comprende el compuesto que contiene estaño puede ponerse en contacto después con la mezcla Cr/Si en condiciones adecuadas para permitir el depósito de estaño sobre la mezcla Cr/Si para formar un TCPC precursor.

En una realización, un TCPC precursor puede ser activado para producir a TCPC. La activación puede llevarse a cabo en una atmósfera oxidante (p. ej., aire), reductora (p. ej., monóxido de carbono) o inerte (nitrógeno). En una realización, al menos una parte de la activación del TCPC tiene lugar en una atmósfera oxidante tal como en presencia de aire u oxígeno a una temperatura desde 400 °C hasta 700 °C, alternativamente desde 400 °C hasta 650 °C, alternativamente desde 400 °C hasta 550 °C, alternativamente a 500 °C, durante un período de tiempo desde 1 min hasta 10 horas, o desde 20 min hasta 5 horas, o desde 1 hora hasta 3 horas.

El TCPC comprende Sn(IV). El Sn(IV) puede haber sido incorporado en el TCPC usando un compuesto que contiene estaño que comprende Sn en el estado de oxidación tetravalente. Sin pretender que sea limitado por la teoría, el estaño en el estado de oxidación tetravalente presenta varias similitudes con titanio en el estado de oxidación tetravalente Ti(IV). Se sabe que el Ti(IV) fomenta la actividad de polimerización de los catalizadores de Cr/Si y que forma polímeros con un mayor número de componentes de bajo peso molecular. El Sn(IV) tiene un reactividad similar y una distribución del peso molecular similar al Ti(IV). Además, el Sn(IV) forma complejos de haluro (p. ej., SnCl₄) que son isomorfos con los complejos de haluro formados por Ti(IV). Sin pretender que sea limitado por la teoría, se cree que tanto estaño como titanio incorporados en o sobre el retículo de sílice genera acidez de Bronsted que cuando se une a electrones retirados del cromo desde el sitio activo, lo hacen más probablemente eliminando H en posición beta, funcionando así como un catalizador de polimerización.

Los catalizadores (es decir, los TCPC) de la presente descripción están destinados a cualquier método de polimerización de olefinas usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefinas para producir homopolímeros o copolímeros. Tales homopolímeros y copolímeros se denominan resinas o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen los que se pueden denominar reactores discontinuos, en suspensión, en fase gaseosa, en solución, de alta presión, tubulares o autoclaves. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores en 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 procesos discontinuos o continuos. Los procesos continuos pueden usar descarga de producto intermitente o continua. Los procesos pueden incluir también un reciclado directo parcial o completo de un monómero reaccionado, de un monómero sin reaccionar y/o de un diluyente.

Los sistemas de los reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados mediante un dispositivo de transferencia que lo hace posible para transferir los polímeros resultantes desde el primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser

diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor a los reactores subsiguientes para una polimerización continuada. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluya pero que no se limite a reactores de bucle múltiple, reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de bucle y de gas, reactores múltiples de alta presión o una combinación de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los reactores múltiples pueden hacerse funcionar en serie o en paralelo.

Según un aspecto de la descripción, el sistema del reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en suspensión de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero pueden ser suministrados de forma continua a un reactor de bucle en el que tiene lugar la polimerización. En general, los procesos 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. El efluente del reactor puede ser pasado rápidamente para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, el monómero y/o el comonómero. Para esta etapa de separación pueden usarse varias tecnologías incluidas pero sin limitarse a pasada rápida que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o en un hidrociclón; o separación por centrifugación.

Un típico proceso de polimerización en suspensión (también conocido como proceso de formación de partículas), se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. nº 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Diluyentes adecuados usados en polimerización en suspensión incluyen el monómero que es polimerizado y los hidrocarburos que no son líquidos en las condiciones de reacción. Ejemplos de adecuados diluyentes incluyen hidrocarburos tal como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden tener lugar en condiciones en masa en las que no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.455.314.

Según aún otro aspecto de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros ciclados en continuo a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede ser retirada del lecho fluidizado y reciclada de vuelta al interior del reactor. Simultáneamente, el producto polímero puede ser retirado del reactor y puede añadirse monómero nuevo o de reciente aportación para reemplazar el monómero polimerizado. Los reactores de fase gaseosa de este tipo pueden comprender un proceso para la polimerización de olefinas en múltiples etapas de fase gaseosa, en las que las olefinas son polimerizadas en la fase gaseosa en al menos dos zonas independientes de polimerización de fase gaseosa mientras se alimenta un polímero, que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización, a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se describe en las patentes de EE.UU. nº 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304

Según todavía otro aspecto de la descripción, un reactor de polimerización a alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en donde se añaden monómeros de reciente aportación, iniciadores, o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente de un gas inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, los catalizadores y/o los componentes del catalizador pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden entremezclarse para la polimerización. Calor y presión pueden ser empleados apropiadamente para obtener las condiciones óptimas de la reacción de polimerización.

Según todavía otro aspecto de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante una adecuada agitación u otros medios. Puede emplearse un portador que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ser llevado en la fase de vapor en contacto con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan los medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Los reactores de polimerización adecuados en la presente descripción pueden comprender adicionalmente cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación de catalizador o de componentes de catalizador, y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender adicionalmente sistemas para la purificación de las materias primas, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control del proceso.

Las condiciones que se controlan para una eficaz polimerización y para proporcionar propiedades a la resina incluyen temperatura, presión y las concentraciones de varias sustancias reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, al peso molecular del polímero y a la distribución del peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de des-polimerización según la ecuación de la energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye desde 60 °C hasta 280 °C, por ejemplo, y desde 70 °C hasta 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 polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente, menos que 1.000 psig (7 MPa). La presión para la polimerización en fase gaseosa es normalmente de 200 a 500 psig (1,48 a 3,55 MPa). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o autoclaves se administra generalmente de 20.000 a 75.000 psig (138 a 517 MPa). Los reactores de polimerización pueden hacerse funcionar también en una zona supercrítica que aparece a temperaturas y presiones generalmente superiores. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de varias sustancias reaccionantes puede ser controlada para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará mediante la resina y el método de formar ese producto determina las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tensión, flexión, impacto, fluencia, relajación de esfuerzos y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de la cristalización, densidad, crecimiento de la grieta, ramificación de cadena larga, y medidas reológicas.

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores, y donantes de electrones son importantes en producir estas propiedades de las resinas. El comonómero se usa para controlar la densidad del producto. El hidrógeno puede usarse para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores pueden usarse para alquilar, barrer contaminantes y controlar el peso molecular. Además, la concentración de los contaminantes es minimizada porque los contaminantes afectan a las reacciones y a las propiedades del producto.

El polímero o resina puede ser conformado en varios artículos, que incluyen botellas, cilindros, juguetes, recipientes domésticos, utensilios, productos en película, cilindros, depósitos de combustible, tuberías, geomembranas, y forros. Para formar estos artículos pueden usarse varios procedimientos que incluyen pero que no se limitan a moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo rotacional, termoformado y moldeo de colada. Después de la polimerización, pueden añadirse aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesado durante la fabricación y las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores superficiales tal como agentes de deslizamiento, antiadherentes, de pegajosidad; pigmentos; ayudas de proceso tal como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tal como retardantes del fuego, antiestáticos, barredores, absorbentes, mejoradores del olor, y agentes de degradación.

El TCPC preparado según la presente descripción puede usarse para la polimerización de olefinas, por ejemplo, alfa-olefinas. En una realización, un TCPC se pone en contacto con una o más olefinas en una zona de reacción en condiciones de reacción adecuadas (p. ej., temperatura y presión para polimerizar las olefinas. Alfa-olefinas lineales o ramificadas que tienen 2 a 30 átomos de carbono pueden usarse como la materia prima de olefinas. Ejemplos específicos de alfa-olefinas pueden incluir etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-buteno y 4-metil-1-penteno.

Los TCPC del tipo descrito en la presente memoria pueden tener un aumento en la actividad de polimerización si se compara con un catalizador similar de otra índole que no tienen estaño (p. ej., un catalizador de Cr/Si). Además, los TCPC del tipo descrito en la presente memoria pueden tener una actividad de polimerización comparable si se compara con un catalizador de cromo/silice/titania (Cr/Si/Ti). En una realización, el TCPC tiene una actividad de polimerización desde 100 gramos de polímero por gramos de catalizador por hora (g/g-h) hasta 10.000 g/g-h, alternativamente desde 1.000 g/g-h hasta 7.000 g/g-h, alternativamente desde 1.500 g/g-h hasta 5.000 g/g-h.

Los TCPC del tipo descrito en la presente memoria pueden ser usados para la producción de una composición polimérica que tiene propiedades mejoradas si se compara con una composición polimérica producida usando un catalizador de polimerización similar de otra índole al que le falta estaño (p. ej., un catalizador de Cr/Si). Alternativamente, los TCPC del tipo descrito en la presente memoria pueden producir una composición polimérica que tiene propiedades comparables a una composición polimérica producida usando un catalizador de Cr/Si/Ti. En una realización, la composición polimérica comprende un polímero de etileno, alternativamente un homopolímero de polietileno (homopolímero de PE). En una realización alternativa, la composición polimérica comprende un copolímero de polietileno que comprende menos que 10 % en moles de comonómero, alternativamente menos que 7 % en moles de comonómero, alternativamente menos que 4 % en moles de comonómero.

La distribución del peso molecular (MWD) de la composición de PE puede caracterizarse por la relación entre el peso molecular medio ponderado y el peso molecular medio numérico, a lo que también se denomina índice de polidispersidad (PDI) o más simplemente polidispersidad. El peso molecular medio numérico (M_n) es la media normal de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculada midiendo el peso molecular de n moléculas de

polímero, sumando los pesos y dividiendo por n . El peso molecular medio ponderado (M_w) de una composición polimérica se calcula según la ecuación 1:

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (1)$$

5 en donde n_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . Todos los promedios de pesos moleculares se expresan en gramo por mol (g/mol). Varios momentos de la MWD incluyen M_n , M_w , M_z , y M_v . La composición de PE puede tener un MWD ancho igual a o mayor que una polidispersidad (M_w/M_n) de 25, alternativamente mayor que 30, o alternativamente mayor que 40.

10 Un TCPC del tipo descrito en la presente memoria puede producir una composición polimérica (p. ej., polietileno) que tiene un peso molecular medio ponderado reducido si se compara con una composición polimérica producida usando un catalizador similar de otra índole al que le falta estaño (p. ej., un catalizador de Cr/Si). El peso molecular medio ponderado de una composición polimérica producida usando un TCPC del tipo descrito en la presente memoria puede ser reducido mediante igual a o mayor que 10%, alternativamente igual a o mayor que 15%, alternativamente igual a o mayor que 20 % si se compara con una composición polimérica producida usando un catalizador similar de otra índole al que le falta estaño. En una realización, una composición polimérica (p. ej., polietileno) producida usando un TCPC puede tener un peso molecular medio ponderado desde 75.000 Dalton hasta 1.000.000 Dalton, alternativamente desde 100.000 Dalton hasta 500.000 Dalton, alternativamente desde 150.000 Dalton hasta 350.000 Dalton. La disminución total en el peso molecular medio ponderado de la composición polimérica (p. ej., polietileno) producida usando un TCPC del tipo descrito en la presente memoria puede ser atribuida a un aumento en la cantidad de componentes de bajo peso molecular (LMWC) en la composición con una disminución concomitante en la cantidad de componentes de elevado peso molecular (HMWC) si se compara con una composición similar de otra índole preparada usando un catalizador de Cr/silice. La extensión a la que las cantidades de LMWC y HMWC son alteradas puede ser ajustada para cumplir con un intervalo deseado por el usuario ajustando las condiciones de reacción. Tales ajustes pueden hacerse por alguien normalmente experto en la técnica con la ayuda de esta descripción.

25 En una realización, una composición polimérica (p. ej., polietileno) producida usando un TCPC del tipo descrito en la presente memoria tiene un aumento de mayor que 25%, alternativamente mayor que 40%, alternativamente mayor que 60 % en la cantidad de los LMWC con un peso molecular medio de igual a o menos que 10.000 Dalton.

30 Alternativamente, la composición polimérica (p. ej., polietileno) producida usando un TCPC del tipo descrito en la presente memoria puede tener una disminución de mayor que 5%, alternativamente mayor que 10%, alternativamente mayor que 15 % en la cantidad de los HMWC con un peso molecular medio de igual a o mayor que 100.000 Dalton.

35 Un TCPC puede permitir la producción de polímeros con un índice de fluidez incrementado (MI) y un índice de fluidez de gran carga (HLMI) si se compara con polímeros producidos usando un catalizador de polimerización similar de otra índole al que le falta estaño (p. ej., un catalizador de Cr/Si). El índice de fluidez de una resina polímero representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0,0825 pulgadas de diámetro (0,2 cm) cuando se somete a una fuerza de 2.160 gramos a 190 °C. Adicionalmente, el índice de fluidez a gran carga de una resina polímero representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0,0825 pulgadas de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21.600 gramos a 190 °C. Los valores de MI de una resina polímero (p. ej., polietileno) producida usando un TCPC del tipo descrito en la presente memoria puede estar en el intervalo desde 0,01 g/10 min hasta 10 g/10 min, alternativamente desde 0,1 hasta 1 g/10 min. Los valores de HLMI de una resina polímero (p. ej., polietileno) producida usando un TCPC del tipo descrito en la presente memoria puede estar en un intervalo desde 1 g/10 min hasta 1.000 g/10 min, alternativamente desde 10 hasta 100 g/10 min. Los valores de MI y de HLMI pueden ser determinados según la ASTM D1238. En una realización, una composición polimérica preparada usando un catalizador de Cr/Sn/Si tiene un HLMI que es dos veces mayor que el de una composición similar de otra índole preparada usando un catalizador de Cr/Si, alternativamente tres veces mayor, alternativamente aproximadamente cinco veces mayor.

45 En una realización, un polímero (p. ej., polietileno) producido por los TCPC de esta descripción tiene una amarillez reducida si se compara con un polímero similar de otra índole preparado usando un catalizador de Cr/Si/Ti. Sin pretender que sea limitado por la teoría, el polímero producido usando un catalizador de Cr/Si/Ti tiene un grado de coloreado de amarillo que es atribuible al menos en parte a la formación de complejos de metal de transición Ti con aditivos normales del polímero tal como antioxidantes. Dado que los TCPC no contienen Ti, se elimina la formación de estos indeseables complejos de metal de transición Ti. Además, las resinas preparadas a partir del TCPC pueden reducir de forma sustancial o renunciar al uso de aditivos de fosfito que se usan normalmente para disminuir la amarillez (p. ej., complejos de metal de transición Ti) en resinas producidas con catalizadores de Cr/Si/Ti. La capacidad para producir polímeros que tengan un color deseado por el usuario en ausencia de tales aditivos puede dar como resultado una mejora en la economía global del proceso. Ejemplos de aditivos de fosfitos incluyen sin

limitación aditivos IRGANOX que están comercialmente disponibles de Ciba Specialty Chemicals y aditivos DOVERPHOS que están comercialmente disponibles de ICC Industries - Dover. En una realización, un TCPC del tipo descrito en la presente memoria puede ser usado para formar un polímero (p. ej., polietileno) que no esté sustancialmente exento de aditivos fosfito.

- 5 Además, polímeros (p. ej., polietileno) producidos usando los TCPC del tipo descrito en la presente memoria pueden presentar un grado reducido de degradación durante el procesado (p. ej., extrusión, remolienda) en comparación con resinas producidas con catalizadores de Cr/Si/Ti. Sin pretender que sea limitado por la teoría, la degradación de un polímero durante el procesado es atribuible a reacciones oxidantes que pueden ser catalizadas por catalizadores de Ti. Los TCPC que son catalizadores de oxidación mediocres pueden reducir las reacciones de oxidación que dan
10 como resultado la degradación del polímero y de ese modo mejorar la estabilidad del polímero.

En una realización, homopolímeros de polietileno y copolímeros de etileno con otras mono-olefinas se producen en la manera descrita anteriormente usando el catalizador (es decir, el TCPC) preparado como se describe en la presente memoria. Las resinas polímeros producidas como se describe en la presente memoria pueden conformarse en artículos de fabricación o en artículos de uso final usando técnicas tal como la extrusión, moldeo por soplado,
15 moldeo por inyección, hilado de la fibra, termoformado, y colada. Los TCPC descritos en la presente memoria pueden usarse también para formar polímeros tal como poliolefinas y tuberías de PE-100 que tienen tanto pequeño diámetro (1 pulgada (2,54 cm) a 12 pulgadas (30,48 cm) de diámetro) como gran diámetro (mayor que 12 pulgadas de diámetro). La tubería de PE-100 es descrita en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. n° 2003/0199648 A1. En una realización, los TCPC descritos en la presente memoria se usan para formar una resina
20 polimérica de alto índice de fluidez tal como una resina hecha a medida (TR). Ejemplos de TR incluyen, sin limitación, película (p. ej., TR130, TR144, etc.), tubería (p. ej., TR480, TR418, etc.), moldeo por soplado (p. ej., TR570, TR512, etc.), rafia (es decir, TR147, etc.), estando todas ellas comercialmente disponibles de Chevron Phillips Chemical Company, LLC.

Los TCPC preparados como se describe en la presente memoria dan como resultado una mejora global en la economía del proceso. Por ejemplo, el TCPC puede ser preparado usando la impregnación acuosa de bajo coste de un compuesto que contiene estaño soluble en agua a un soporte. En una realización, un método de preparar un TCPC comprende impregnar un soporte de sílice con una solución acuosa que comprende un compuesto que
25 contiene estaño del tipo descrito en la presente memoria para formar una primera composición. La primera composición puede ponerse en contacto después con un compuesto que contiene cromo del tipo descrito en la presente memoria para formar un TCPC precursor. El TCPC precursor puede ser oxidado después calcinando a una temperatura igual a o menor que 700 °C como se ha descrito previamente.
30

EJEMPLOS

Habiéndose descrito la descripción en general, los siguientes ejemplos se dan como realizaciones particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Se comprende que los ejemplos se dan a modo de
35 ilustración y no se pretende limitar de ningún modo la memoria descriptiva de las reivindicaciones que se presentan.

El índice de fluidez (MI, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2.160 gramos. El índice de fluidez de gran carga (HLMI, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21.600 gramos. Un "Quantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument" se usó para determinar el área superficial específica ("superficie específica") y el volumen de poros específico ("volumen de poros"). Este
40 instrumento se adquirió de Quantachrome Corporation, Syosset, N.Y. Los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular se obtuvieron usando una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 ml/minuto a una temperatura de 145 °C. BHT (2,6-di-ter-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/l se usó como un estabilizador en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 µl con una concentración nominal de polímero de 1,5 mg/ml. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 150 °C durante 5 horas agitando suavemente de vez en cuando. Las columnas usadas fueron tres columnas PL gel Mixed A LS (7,8 x 300mm) y fueron calibradas con un patrón de polietileno lineal ancho (Phillips Marlex® BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular.
45

EJEMPLO COMPARATIVO

Los catalizadores de Cr/Si fueron preparados impregnando un soporte de sílice a humedad incipiente con 5 % en peso de Cr como una solución acuosa de CrO₃. El soporte de sílice fue sílice HA30 que está comercialmente disponible de W.R. Grace Corporation y tiene un tamaño medio de partícula de 90 µm, una superficie específica de 500 m²/g, y un volumen de poros de 1,6 cm³/g. La solución se secó después con agitación por evaporación a temperatura ambiente hasta que fluía libremente. Una parte del catalizador de Cr/Si se designó Muestra 1, y se precalcinó a 250 °C para eliminar cualquier cantidad de agua remanente y después se activó calcinando a 550 °C.
50

Tres muestras de catalizadores de Cr/Si/Ti, designadas Muestras 2-4, fueron preparadas tratando un catalizador de Cr/Si después precalcinando a 250 °C, con un alcóxido de Ti en solución de heptano con una carga de titanio de 2 % en peso, 3 % en peso, y 6 % en peso, respectivamente. El alcóxido de Ti era tetra-isopropóxido de Ti(VI) que está comercialmente disponible de Aldrich.
55

Todas las muestras fueron calcinadas a 550 °C y usadas para producir polietileno en un reactor de banco a 85 °C con una materia prima que comprende 50 ml de hexeno y 550 psi (38,665 Kg/cm²) de etileno. La polimerización se dejó continuar durante aproximadamente 60 minutos.

5 Los polímeros resultantes fueron analizados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La Figura 1 es una curva de GPC que ilustra la distribución del peso molecular de los polímeros producida a partir de Muestras 1-4 de catalizador donde $dW/d(\log M)$ se registró como una función del logaritmo del peso molecular. Con relación a la Figura 1, el lado de peso molecular inferior de la distribución se ha reformado con la presencia de 2 % en peso, 3 % en peso, y 6 % en peso de titanio en las muestras preparadas usando catalizadores de Cr/Si/Ti.

EJEMPLO 1

10 Se investigó el efecto de añadir estaño a un catalizador de sílice que soportaba cromo (Cr/Si). Los catalizadores de Cr/Si se prepararon como se ha descrito en el ejemplo comparativo. Una parte del catalizador de Cr/Si, designada Muestra 5, se precalcinó a 250 °C para eliminar cualquier cantidad de agua remanente y después se activó calcinando a 500 °C.

15 Un catalizador de Cr/Si/Sn, designado Muestra 6, se preparó por deposición química de vapor. El compuesto que contenía estaño era cloruro de estaño (IV), que está ampliamente comercialmente disponible. La sílice se colocó en un tubo activador y se calentó a 200 °C. Después se inyectaron 3 mmol/g de cloruro de estaño (IV) por debajo del tubo activador durante el calentamiento del soporte de sílice. A medida que pasaba nitrógeno a través del cloruro de estaño (IV), se evaporaba, y era transportado por el nitrógeno hasta el soporte de sílice al que se incorporaba. El soporte que contenía estaño se calcinaba después en aire durante tres horas a 500 °C para quemar el cloruro residual. Después 1 % en peso de Cr se impregnaba sobre el soporte calcinado que contenía estaño como acetilacetato de cromo (III) en tolueno a temperatura ambiente. Después de la evaporación, el catalizador final se calcinó de nuevo en aire durante 3 horas a 500 °C. Tenía un color naranja.

20 Cada muestra de catalizador se usaba después para polimerizar polietileno en un reactor de banco a 105 °C, 150 psi (10,545 Kg/cm²) de H₂, y 550 psi (38,665 Kg/cm²) de etileno. Una muestra del polímero formado usando el catalizador de Cr/Si/Sn se retiraba después de la polimerización durante aproximadamente 60 minutos. Los polímeros resultantes se analizaron por cromatografía de permeación en gel (GPC). La Figura 2 es una curva de GPC que ilustra la distribución del peso molecular de los polímeros producidos bien a partir del catalizador de Cr/Si (Muestra 5) o de catalizador de Cr/Sn/Si (Muestra 6) donde $dW/d(\log M)$ se registró como una función del logaritmo del peso molecular. Con relación a la Figura 2, el lado de peso molecular menor de la distribución se ha reformado con la presencia de estaño en la curva de Cr/Si/Sn.

30 Como puede verse también en la Figura 2, la curva de Cr/Sn/Si interceptaba a la curva de Cr/Si a un peso molecular de aproximadamente 40.000 Dalton. El punto de intercepción sugiere que el Cr/Sn/Si puede aumentar el número de polímeros con un peso molecular de menos que aproximadamente 40.000 Dalton. Se calculó la diferencia en porcentaje en las cantidades de polímeros producidos entre Cr/Si (Muestra 5) y Cr/Sn/Si (Muestra 6) a los pesos moleculares indicados y los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Peso Molecular	Aumento/Disminución	Diferencia en Porcentaje
6 frente a 5	Menos que 10.000	Aumento	~70 %
6 frente a 5	Mayor que 100.000	Disminución	~20 %

40 Además, el análisis de la Figura 2 y de la Tabla 1 demostraba que el peso molecular medio de los polímeros producidos con el catalizador Cr/Sn/Si era inferior si se comparaba con el peso molecular medio de los polímeros producidos con catalizadores de Cr/Si.

Además, la Figura 2 se comparaba con la Figura 1 para comparar el efecto de añadir estaño frente a titanio a los catalizadores de Cr/Si. Con relación a la Figura 2, parece que el estaño ensancha la distribución del peso molecular en el lado de menor peso molecular similar al efecto de incorporar titanio en el catalizador de Cr/Si.

45 Las muestras 7-11 eran muestras de polímero preparado usando bien un catalizador de Cr/Si/Sn o un catalizador de Cr/Si como se indicaba en la Tabla 2. Los MI, HLMI y los pesos moleculares de las muestras se presentan también en la Tabla 2. Se observó que los HLMI de las muestras de polietileno preparado usando un catalizador de Cr/Si/Sn (Muestras 7-9) aumentaban si se comparaban con muestras de otra índole similares preparadas usando un catalizador de Cr/Si (Muestras 10-11). Además, se mostró que el peso molecular medio numérico (Mn) y el peso molecular medio ponderado (Mw) disminuían para muestras preparadas usando un catalizador de Cr/Si/Sn (Muestras 7-9), si se comparaban con muestras preparadas usando un catalizador de Cr/Si (Muestras 10-11).

Tabla 2

Muestra nº	Catalizador	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	M _n /1.000 (Dalton)	M _w /1.000 (Dalton)	M _z /1.000 (Dalton)	M _w /M _n
7	Cr/Si/Sn	0,12	19,5	9,6	311	3.480	32
8	Cr/Si/Sn	0,06	9,1	11,5	343	3.029	30
9	Cr/Si/Sn	0,12	18,2	4,8	261	2.970	54
10	Cr/Si	0	1,6	16,1	414	2.908	26
11	Cr/Si	0	4,7	16,6	367	2.952	22

5 Las realizaciones descritas en la presente memoria son sólo ejemplares, y no pretenden ser limitantes. Muchas variaciones y modificaciones de la descripción descrita en la presente memoria son posibles y están dentro del alcance de la descripción.

Por consiguiente, el alcance de la protección no se limita a la descripción establecida anteriormente sino que sólo está limitada por las reivindicaciones que se exponen a continuación.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método que comprende:
- poner en contacto un soporte con un compuesto que contiene cromo y un compuesto que contiene estaño para producir un precursor de catalizador, y
- 5 activar el precursor de catalizador en un intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 700 °C para producir un catalizador de polimerización, en donde el compuesto que contiene estaño comprende un compuesto de estaño (IV).
- 2.- El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto que contiene estaño comprende óxido de estaño (IV), haluro de estaño (IV), cloruro de estaño (IV), bromuro de estaño (IV), yoduro de estaño (IV), tetraalcoxiestaño, tetrametoxiestaño, tetraetoxiestaño, tetrabutoxiestaño, tetrafenoxiestaño; sulfuro de estaño (IV), dicloruro de dimetoxiestaño, dicloruro de dietoxiestaño, dicloruro de dibutoxiestaño, dicloruro de difenoxiestaño, dibromuro de dietoxiestaño, óxido estánnico, peróxido de estaño, anhídrido estánnico, trihaluro de alcoxiestaño, tricloruro de metoxiestaño, tricloruro de etoxiestaño, tricloruro de butoxiestaño, tricloruro de fenoxiestaño, tribromuro de etoxiestaño; compuesto haluro de trialcoxiestaño, cloruro de trimetoxiestaño, cloruro de trietoxiestaño, cloruro de tributoxiestaño, cloruro de trifenoxiestaño, bromuro de trietoxiestaño, tributilestaño, óxido de tributilestaño, hidruro de trifenilestaño, compuesto estannato que contiene ion SnO_3^{2-} o Sn(OH)_6^{2-} , Na_2SnO_3 , $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, ácido estánnico, hidróxido estánnico, alcóxidos de estaño, amidas de estaño, nitrito de estaño, oxalato de estaño, estannatos de alquilo, o combinaciones de los mismos.
- 3.- El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de polimerización comprende desde 0,5 % en peso hasta 25 % en peso de estaño respecto al peso final del catalizador de polimerización.
- 4.- El método de la reivindicación 1, en donde el soporte comprende sílice.
- 5.- El método de la reivindicación 1, en donde el soporte tiene una superficie específica en un intervalo desde 100 m²/g hasta 1.000 m²/g, o un volumen de poro en un intervalo desde 0,5 cm³/g hasta 3,5 cm³/g.
- 6.- El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de polimerización comprende desde 50 % en peso hasta 99 % en peso de soporte respecto al peso final del catalizador de polimerización.
- 7.- El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en agua, un compuesto de cromo soluble en hidrocarburos, trióxido de cromo, acetato de cromo, nitrato de cromo, cromato de butilo terciario, un compuesto diaren-cromo (0), bisciclopentadienil-cromo (II), acetilacetato de cromo (III), fluoruro cromoso, cloruro cromoso, bromuro cromoso, yoduro cromoso, bis(2-etilhexanoato) de cromo (II), acetato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), laurato de cromo (II), estearato de cromo (0), oxalato de cromo (II), benzoato de cromo (II), pirroluro(s) de cromo (II), sulfato cromoso, compuesto de cromo (III), carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, pirroluros de cromo, benzoatos de cromo, nitratos de cromo, sulfatos de cromo, iso-octanoato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), cloruro de cromo (III), tris(2-etilhexanoato) de cromo (III), oxi-2-etilhexanoato de cromo (III), dicloroetilhexanoato de cromo (III), acetilacetato de cromo (III), acetato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), laurato de cromo (III), sulfato de cromo (III), oxalato de cromo (III), benzoato de cromo (III), pirroluro(s) de cromo (III), perclorato de cromo (III), clorato de cromo (III), cromato de butilo terciario en un líquido hidrocarbonado, trióxido de cromo en agua, trióxido de cromo en acetonitrilo, acetato de cromo en agua, nitrato de cromo en alcohol, compuestos organocromos cerivalentes, complejos de cromo con enlaces pi, cromodicumeno, cromodibenceno en hidrocarburos, o combinaciones de los mismos.
- 8.- El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de polimerización comprende desde 0,1 % en peso hasta 10 % en peso de cromo respecto al peso final del catalizador de polimerización.
- 9.- El método de la reivindicación 1, en donde el contacto del compuesto que contiene estaño con el soporte comprende cogelatinización, revestimiento, impregnación, impregnación acuosa, deposición química de vapor, o combinaciones de los mismos.
- 10.- El método de la reivindicación 1, en donde el contacto del compuesto que contiene cromo con el soporte comprende intercambio iónico, humedad incipiente, relleno de poro, impregnación acuosa, impregnación con disolvente orgánico, revestimiento en fundido, cogelatinización, o combinaciones de los mismos.
- 11.- El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de polimerización tiene una actividad de polimerización desde 100 g/g-h hasta 10.000 g/g-h.
- 12.- El método de la reivindicación 1, que comprende además poner en contacto el catalizador de polimerización con uno o más monómeros de olefinas en una zona de reacción en condiciones de reacción adecuadas para formar un polímero y recuperar el polímero de la zona de reacción.
- 13.- El método de la reivindicación 12, en donde los monómeros de olefinas comprenden etileno y el polímero

comprende un homopolímero de etileno, los monómeros de olefinas comprenden etileno y otro monómero alfa-olefina y el polímero comprende un copolímero de etileno; o combinaciones de los mismos.

14.- Un proceso de polimerización que comprende:

5 poner en contacto un soporte con un compuesto que contiene cromo y un compuesto que contiene estaño que comprende un compuesto de estaño (IV) para producir un precursor de catalizador,

activar el precursor del catalizador en un intervalo de temperatura desde 400 °C hasta 700 °C para producir un catalizador de polimerización, y

10 poner en contacto el catalizador de polimerización con etileno en una zona de reacción en condiciones de reacción adecuadas para formar polietileno en donde la distribución del peso molecular del polietileno está ensanchada.



