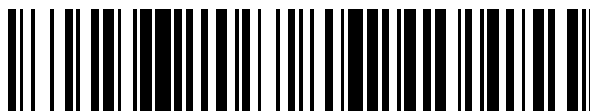


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 043**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2008 E 08872987 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2247630**

54 Título: **Catalizadores modificados a base de cromo y procedimientos de polimerización para usar los mismos**

30 Prioridad:

27.02.2008 US 67254

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

27.04.2016

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**MOORHOUSE, JOHN H.;
CANN, KEVIN J.;
GOODE, MARK G. y
EISINGER, RONALD S.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 568 043 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

Catalizadores modificados a base de cromo y procedimientos de polimerización para usar los mismos

Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas.

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de Nº de Serie 61/067.254, presentada el 27 de febrero de 2.008, cuya descripción se incorpora por referencia en su totalidad.

Campo de la invención

10 Las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren en general a catalizadores de polimerización de olefinas y más específicamente a catalizadores a base de cromo y métodos para uso de catalizadores a base de cromo para la producción de poliolefinas e incluso más específicamente a métodos para controlar o adaptar la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo por la adición controlada de un agente reductor a los catalizadores y/o adición de un agente reductor en condiciones de mezclamiento controladas.

Antecedentes

15 Las poliolefinas se han usado extensamente en una amplia variedad de aplicaciones inclusive envases para alimentos, textiles y materiales de resina para diversos artículos moldeados. Se pueden desear diferentes propiedades del polímero dependiendo del uso deseado del polímero. Por ejemplo, las poliolefinas con pesos moleculares relativamente bajos y estrechas distribuciones de peso molecular son adecuadas para artículos moldeados por un método de moldeado por inyección. Por otra parte, las poliolefinas que tienen pesos moleculares relativamente altos y amplias distribuciones de pesos moleculares son adecuadas para artículos moldeados por moldeado por soplado o moldeado por inflado. Por ejemplo, en muchas aplicaciones, son deseables polietilenos de peso molecular medio a alto. Dichos polietilenos presentan suficiente resistencia para aplicaciones que requieren dicha resistencia (por ejemplo, aplicaciones de tuberías) y poseen simultáneamente buenas características de tratamiento. De manera similar, las poliolefinas que tienen un índice de flujo particular o están dentro de un intervalo de índice de flujo particular son adecuadas para diversas aplicaciones.

20 Los polímeros de etileno que tienen amplias distribuciones de pesos moleculares se pueden obtener por el uso de un catalizador a base de cromo obtenido por calcinación de un compuesto de cromo soportado sobre un portador de óxido inorgánico en una atmósfera no reductora para activarlo de manera que, por ejemplo, al menos una porción de los átomos de cromo soportados se convierta en átomos de cromo hexavalente (Cr^{+6}). Este tipo de catalizador se refiere comúnmente en la técnica como el catalizador de Phillips. El compuesto de cromo se impregna sobre sílice, se seca a un sólido suelto y se calienta en presencia de oxígeno a aproximadamente 400°C - 860°C , convirtiendo la mayor parte o todo el cromo del estado de oxidación +3 al +6.

25 Otro catalizador a base de cromo usado para aplicaciones de polietileno de alta densidad consiste en cromato de sililo (por ej., cromato de bis-trifenilsililo) quimisorbido sobre sílice deshidratada y reducido con posterioridad con etóxido de dietilaluminio (DEAIE, por sus siglas en inglés). Los polietilenos resultantes producidos por cada uno de estos catalizadores son diferentes con respecto a algunas propiedades importantes. Los catalizadores de óxido de cromo sobre sílice presentan buena productividad (g de PE/g de catalizador), también medida por actividad (g de PE/g de catalizador-h) pero con frecuencia producen polietilenos con distribuciones de peso molecular más estrechas que las deseadas para aplicaciones tales como moldeado por soplado de partes grandes, película y tubería de presión. Los catalizadores a base de cromato de sililo producen polietilenos con características deseables de peso molecular (distribución de peso molecular más amplia con un gran hombro de pesos moleculares en la curva de distribución de pesos moleculares), pero con frecuencia pueden no presentar tan alta productividad o actividad como los catalizadores de óxido de cromo sobre sílice.

30 Monoi *et al.*, en la Solicitud de Patente Japonesa 2002-020412, describen el uso de componentes sólidos que contienen Cr^{+6} soportado sobre óxido inorgánico (A) preparado por activación en condiciones no reductoras, adición después de alcóxidos que contienen grupo funcional dialquilaluminio (B) que contienen un grupo funcional Al-O-C-X en el cual X es un oxígeno o un átomo de nitrógeno y trialquilaluminio (C) para polimerizar etileno. Se dice que los polímeros de etileno resultantes poseen buena resistencia al agrietamiento por tensión medioambiental y buena resistencia al deslizamiento de moldeado por soplado.

35 Monoi *et al.*, en la Patente de EE.UU. Nº 6.326.443, describen la preparación de un catalizador de polimerización de polietileno usando un compuesto de cromo, añadiendo un compuesto de aluminio orgánico más rápidamente que lo especificado por una cierta fórmula matemática y secando el producto resultante a una temperatura no mayor que 60°C más rápidamente que lo especificado por otra fórmula matemática. Ambas fórmulas se expresan como funciones del tamaño del lote. Monoi explica que minimizando el tiempo de adición del compuesto de aluminio orgánico y el tiempo de secado, se obtiene un catalizador con alta actividad y buena respuesta al hidrógeno.

40 Monoi *et al.*, en la Patente de EE.UU. Nº 6.646.069, describen un método de polimerización de etileno en co-presencia de hidrógeno usando un catalizador a base de cromo soportado sobre compuesto de trialquilaluminio, en el que el catalizador a base de cromo se obtiene por activación de un compuesto de cromo soportado sobre un

portador de óxido inorgánico mediante calcinación en una atmósfera no reductora para convertir los átomos de cromo al estado +6, tratando la sustancia resultante con un compuesto de trialkilaluminio en un disolvente hidrocarbonado inerte y retirando después el disolvente.

5 Hasebe *et al.*, en la Publicación de Patente Japonesa 2.001-294612, describen catalizadores que contienen compuestos de cromo soportados sobre óxidos inorgánicos calcinados a 300°C-1.100°C en una atmósfera no reductora, $R_{3-n}AlL_n$ (R=alquilo C_1-C_{12} ; L=alcoxi C_1-C_8 o fenoxi y $0 < n < 1$) y compuestos orgánicos de base de Lewis. Se dice que los catalizadores producen poliolefinas con un peso molecular alto y estrecha distribución de pesos moleculares.

10 Da *et al.*, en la Patente China 1214344, se refieren a un catalizador a base de cromo soportado para polimerización en fase gaseosa de etileno preparado mediante impregnación de un soporte de óxido inorgánico que tiene grupo hidroxilo en la superficie con una disolución acuosa de compuesto de cromo inorgánico; secado en aire; activación de las partículas en una atmósfera que contiene oxígeno y reducción del compuesto intermedio de catalizador activado con un compuesto de aluminio orgánico.

15 Durand *et al.*, en la Patente de EE.UU. N° 5.075.395, se refieren a un procedimiento para la eliminación del periodo de inducción en la polimerización de etileno poniendo en contacto etileno en condiciones de polimerización de lecho fluidizado y/o con agitación de manera mecánica, con un polvo de carga en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de óxido de cromo asociado a un soporte granular y activado por tratamiento térmico, usándose este catalizador en la forma de un prepolímero. El procedimiento de Durand se caracteriza por que el polvo de carga empleado se somete previamente a un tratamiento poniendo en contacto el polvo de carga con un
20 compuesto de organoaluminio de tal manera que la polimerización se inicia inmediatamente después de la puesta en contacto del etileno con el polvo de carga en presencia del prepolímero.

Los catalizadores a base de cromo descritos anteriormente se pueden usar para producir grados seleccionados de polímeros. Con mucha frecuencia, se requiere que los reactores de polimerización produzcan un amplio intervalo de productos, teniendo índices de flujo que pueden variar desde 0,1 dg/min a aproximadamente 100 dg/min.

25 Así, existe en la actualidad una necesidad de procedimientos que permitan aumentar y disminuir la respuesta del índice de flujo más allá del intervalo del procedimiento inherente de un catalizador a base de cromo determinado. Existe una necesidad de procedimientos que produzcan catalizadores a base de cromo con respuestas del índice de flujo ajustables, pero predecibles. La respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo se refiere al intervalo del índice de flujo del polímero realizado por el catalizador bajo una serie determinada de condiciones de
30 polimerización.

Resumen

En un aspecto, las realizaciones desveladas en la presente memoria se refieren a procedimientos para producir una composición de catalizador para uso en la polimerización de olefinas, incluyendo el procedimiento simultáneamente
35 a) poner en contacto un catalizador a base de cromo soportado con un agente reductor alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado y b) agitar el catalizador a base de cromo a una velocidad de agitación seleccionada, para producir una composición de catalizador con una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado.

En un aspecto, las realizaciones desveladas en la presente memoria se refieren a procedimientos para producir una composición de catalizador para uso en la polimerización de olefinas, incluyendo el procedimiento simultáneamente
40 a) poner en contacto un catalizador de óxido de cromo soportado con un agente reductor alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado y b) agitar el catalizador a base de cromo a una velocidad de agitación seleccionada, para producir una composición de catalizador con una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado.

En un aspecto, las realizaciones desveladas en la presente memoria se refieren a procedimientos para producir una composición de catalizador para uso en la polimerización de olefinas, incluyendo el procedimiento simultáneamente
45 a) poner en contacto un catalizador de cromato de sililo soportado sobre sílice con un agente reductor alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado y b) agitar el catalizador a base de cromo a una velocidad de agitación seleccionada, para producir una composición de catalizador con una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado.

50 En otro aspecto, las realizaciones desveladas en la presente memoria se refieren a una composición de catalizador, incluyendo un catalizador a base de cromo soportado y un agente reductor, formado por un procedimiento que incluye poner en contacto simultáneamente un catalizador a base de cromo soportado con un agente reductor alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado y agitar el catalizador a base de cromo a una velocidad de agitación seleccionada, en la que la composición de catalizador
55 resultante presenta una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado.

En otro aspecto más, las realizaciones desveladas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para producir una poliolefina, incluyendo el procedimiento: poner en contacto simultáneamente un catalizador a base de

romo soportado con un agente reductor alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado y agitar el catalizador a base de cromo a una velocidad de agitación seleccionada para producir una composición de catalizador con una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado y poner en contacto la composición de catalizador con olefinas en condiciones de polimerización.

- 5 Otros aspectos y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

10 La FIG. 1 muestra los resultados de polimerización en laboratorio sobre el efecto del tiempo de adición de DEAIE y la velocidad de agitación sobre la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo fabricado a escala piloto usando cromo 957HS sobre soporte de sílice, de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria.

15 La FIG. 2 muestra los resultados de polimerización en laboratorio sobre el efecto del tiempo de adición de DEAIE sobre la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo fabricado a escala comercial usando cromo 957HS sobre soporte de sílice a varias relaciones molares DEAIE/Cr, de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria.

20 La FIG. 3 muestra los resultados de polimerización en laboratorio sobre el efecto del tiempo de adición de DEAIE y la velocidad de agitación sobre la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo fabricado a escala piloto usando cromo C35300MS sobre soporte de sílice, de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria.

La FIG. 4 muestra los resultados de polimerización en laboratorio sobre el efecto de la velocidad de agitación sobre la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromato de sililo fabricado a escala piloto a varias relaciones molares de DEAIE/Cr, de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria.

Descripción detallada

25 Antes de que se divulguen y se describan los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, se tiene que entender que a menos que se indique de otro modo esta invención no está limitada a compuestos, componentes, composiciones, agentes reaccionantes, condiciones de reacción, ligandos, estructuras catalíticas, específicos, o similares, ya que los mismos pueden variar, a menos que se especifique de otro modo. También se tiene que entender que la terminología usada en la presente memoria es para el propósito de describir realizaciones particulares solamente y no se pretende que sea limitante.

30 En general, las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren a controlar o adaptar la respuesta del índice de flujo de los catalizadores a base de cromo soportados. En un aspecto, las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren a composiciones de catalizador a base de cromo usadas en la polimerización de olefinas, en las que la composición de catalizador a base de cromo presenta una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado. En otro aspecto, las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren a un procedimiento para producir dichas composiciones de catalizador a base de cromo poniendo en contacto el catalizador a base de cromo con un agente reductor a una tasa de alimentación seleccionada, durante un periodo de tiempo seleccionado, y opcionalmente, a una velocidad de agitación seleccionada, para dar como resultado una composición de catalizador a base de cromo que presenta una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado. En otro aspecto más, las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren a un procedimiento de polimerización de olefinas que comprende usar una composición de catalizador a base de cromo que presenta una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado poniendo en contacto la composición de catalizador a base de cromo con olefinas en condiciones de polimerización. Tasas de alimentación seleccionadas, como se usa en la presente memoria, se refiere a la tasa de adición del agente reductor, incluyendo 45 tasas de alimentación constantes, alimentación intermitente, tasas de alimentación crecientes o variadas, etc., durante el periodo de tiempo de adición durante la fabricación del catalizador.

50 Los autores han encontrado sorprendentemente que la tasa de adición de un agente reductor, tal como, por ejemplo, DEAIE, a un catalizador a base de cromo, tal como catalizadores de cromato de sililo o de óxido de cromo, soportado, y la velocidad de agitación durante la adición de, y reacción de, agente reductor influye en la respuesta del índice de flujo del catalizador. Como se usa en la presente memoria, "respuesta del índice de flujo" significa que bajo un cierto conjunto de condiciones de reacción de polimerización, tal como, por ejemplo, usando el Procedimiento de Ensayo en Laboratorio General para Catalizadores determinado en los Ejemplos a continuación, el catalizador produce un polímero dentro de un cierto intervalo de pesos moleculares.

55 La relación molar de DEAIE/Cr en el catalizador, temperatura de reacción, tiempo de residencia, concentración agregada de oxígeno traça y relaciones de comonomero e hidrógeno a etileno pueden afectar cada uno al peso molecular del polímero preparado mediante el catalizador. Cuando se prepara el catalizador de manera consistente y se mantienen constantes todas las variables del procedimiento de polimerización, un catalizador de cierta

formulación debería preparar el mismo polímero; variaciones minoritarias, tales como dentro de una tolerancia de control determinada, en la preparación y las variables del procedimiento deberían dar como resultado un polímero similar. Así, el control de la respuesta del índice de flujo de un catalizador a un cierto intervalo de pesos moleculares se puede lograr de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria.

5 El índice de flujo del polímero está inversamente relacionado al peso molecular del polímero y se usará como un indicador de peso molecular. La respuesta del índice de flujo se puede modificar en la presente memoria usando términos tales como "alto", "medio" o "bajo" para indicar el intervalo relativo del índice de flujo del polímero resultante preparado bajo un conjunto determinado de condiciones de polimerización cuando se compara con composiciones de catalizador a base de cromo similares producidas usando tasas de alimentación de agente reductor, periodos de tiempo para la adición del agente reductor y/o velocidades de agitación, variables. Por ejemplo, para una composición de catalizador a base de cromo determinada producida usando dos diferentes tasas de alimentación de DEAIÉ determinadas, durante un periodo de tiempo seleccionado, un catalizador puede presentar una respuesta del índice de flujo baja, produciendo un polímero de alto peso molecular, mientras el otro puede presentar una respuesta del índice de flujo alta, produciendo un polímero de bajo peso molecular. Estos términos relativos no se deberían usar para comparar diferentes catalizadores a base de cromo, sino que deberían usarse solamente para diferenciar la respuesta del índice de flujo para un catalizador a base de cromo determinado cuando se produce usando procedimientos como se divulgan en la presente memoria.

20 El índice de fusión del polímero es otro indicador del peso molecular del polímero. El índice de fusión es una medición de la fluidez del polímero y está también inversamente relacionada al peso molecular. Cuanto mayor sea el índice de fusión, mayor será la terminación relativa de las cadenas con respecto a la propagación y por lo tanto menor será el peso molecular.

25 Los autores han encontrado que la tasa de alimentación de agente reductor, en algunas realizaciones, o que la tasa de alimentación de agente reductor y la velocidad de agitación, en otras realizaciones, durante la adición de, y reacción de, el agente reductor presenta efectos sorprendentemente sólidos sobre la respuesta del índice de flujo de los catalizadores. Puede ser necesario mantener un control estricto sobre estos parámetros para producir lotes de catalizador con una respuesta del índice de flujo consistente. Además, la respuesta del índice de flujo puede variarse de manera beneficiosa para producir catalizadores adecuados para la producción de polietileno para diferentes aplicaciones por selección de manera cuidadosa de las tasas de adición de agente reductor y las velocidades de agitación.

30 Se ha encontrado que para una relación seleccionada de agente reductor/Cr, la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo puede verse afectada por la adición del agente reductor, incluyendo la tasa de alimentación y el periodo de tiempo durante el cual se añade el agente reductor. Por ejemplo, se ha encontrado que la respuesta del índice de flujo aumenta con una tasa de adición menor del agente reductor. También, se ha encontrado que la respuesta del índice de flujo aumenta con una velocidad más rápida de agitación durante la adición y la reacción del agente reductor o una combinación de velocidad de adición inferior y velocidad más rápida de agitación. Por consiguiente, en aplicaciones en las que la respuesta del índice de flujo deseada es baja, el agente reductor se puede añadir a una tasa de alimentación alta durante un periodo de tiempo breve y/o disminuir la velocidad de agitación. A la inversa, para aplicaciones en las que la respuesta del índice de flujo deseada es alta, el agente reductor puede ser añadido a una tasa de alimentación inferior durante un periodo de tiempo más prolongado y/o aumentar la velocidad de agitación.

Aunque los ejemplos de las realizaciones divulgados en la presente memoria incluyen catalizadores de óxido de cromo y de cromato de sililo, el alcance de la divulgación no debería estar limitado de ese modo. Un experto en la materia apreciaría que la adición del agente reductor se puede adaptar para producir una respuesta del índice de flujo deseada de cualquier catalizador a base de cromo.

45 Los catalizadores útiles en realizaciones divulgadas en la presente memoria incluyen catalizadores a base de cromo, tales como catalizadores a base de óxido de cromo y cromato de sililo. El sistema del catalizador elegido para la polimerización con frecuencia dicta propiedades del polímero tales como peso molecular, distribución de pesos moleculares e índice de flujo.

50 Los catalizadores a base de óxido de cromo, por ejemplo, catalizadores de tipo Phillips, se pueden formar por impregnación de una especie de Cr^{+3} en sílice, seguido por la calcinación del soporte de sílice en condiciones de oxidación a aproximadamente 300 a 900°C y a aproximadamente 400 a 860°C en otras realizaciones. En estas condiciones, al menos algo del Cr^{+3} se convierte en Cr^{+6} . El catalizador de Phillips se refiere también comúnmente en la técnica anterior como "Cr(+6) soportado sobre óxido inorgánico".

55 Los catalizadores de cromato de sililo son otro tipo de catalizadores de Cr^{+6} soportados sobre óxido inorgánico que tienden a producir polietilenos con propiedades mejoradas para una serie de aplicaciones. El catalizador de cromato de sililo se puede formar por deshidratación de sílice a aproximadamente 400 a 850°C en aire o nitrógeno, seguido por la puesta en contacto durante un tiempo especificado de un compuesto de cromato de sililo, tal como cromato de bis(trifenilsililo), con la sílice en suspensión en disolvente de hidrocarburo inerte, haciendo reaccionar después el

producto resultante con un alcóxido de alquilaluminio, tal como etóxido de dietilaluminio (DEAIE), por ejemplo, y secando después el producto catalítico resultante para retirar el disolvente de ahí.

5 Cann et al., en la Publicación de Patente de EE.UU. N° 2005/0272886, explican el uso de activadores y cocatalizadores de alquilaluminio para mejorar la realización de catalizadores a base de cromo. La adición de alquilaluminios permite el control variable de la ramificación lateral y productividades deseables y se pueden aplicar estos compuestos al catalizador directamente o añadirse por separado al reactor. Añadir el compuesto de alquilaluminio directamente al reactor de polimerización (*in-situ*) elimina los tiempos de inducción.

10 Los autores han encontrado ventajosamente que ajustando la adición de un agente reductor (incluyendo la tasa de alimentación y el periodo de tiempo durante el cual se añade el agente reductor), tal como DEAIE, al catalizador a base de cromo, y opcionalmente la velocidad de agitación, se puede adaptar la respuesta del índice de flujo. El índice de flujo es un parámetro importante para aplicaciones de las poliolefinas. El índice de flujo es una medición de la facilidad de flujo de la masa fundida de un polímero termoplástico. El índice de flujo o I_{21} , como se usa en la presente memoria se define como el peso de polímero en gramos que fluye en 10 minutos a través de un capilar de diámetro y longitud específicos por una presión aplicada vía una carga de 21,6 kg a 190°C y se mide normalmente según ASTM D-1238. I_2 e I_5 se definen de manera similar, donde la presión aplicada es por una carga de 2,16 kg o cargas de 5 kg, respectivamente. I_2 también se refiere como índice de fusión.

15 El índice de flujo es, por lo tanto, una medición de la capacidad de un material para fluir bajo presión y temperatura. El índice de flujo es una medición indirecta de peso molecular con alto índice de flujo correspondiendo a peso molecular bajo. Al mismo tiempo, el índice de flujo es inversamente proporcional a la viscosidad de la masa fundida en las condiciones del ensayo y relaciones entre dos valores de índice de flujo tales como la relación de I_{21} a I_2 para un material, se usa con frecuencia como una medición para la amplitud de distribución de peso molecular.

20 El índice de flujo es así un parámetro muy importante para poliolefinas. Pueden ser deseables diferentes índices de flujo para diferentes aplicaciones. Para aplicaciones tales como lubricantes, puede ser deseado moldeado por inyección y películas delgadas, una poliolefina de mayor índice de flujo, mientras que para aplicaciones tales como tubería, tambores grandes, cubetas o tanques de gasolina para el automóvil, se puede desear una poliolefina de menor índice de flujo. Las poliolefinas para una aplicación determinada deberían tener por lo tanto el índice de flujo suficientemente alto para formar fácilmente el polímero en el estado fundido en el artículo deseado, pero también suficientemente bajo para que la resistencia mecánica del artículo final sea adecuada para el uso destinado.

25 Las variables del procedimiento del reactor se pueden ajustar para obtener el índice de flujo y el índice de fusión del polímero deseado cuando se usan catalizadores a base de cromo de la técnica previa para los cuales la respuesta del índice de flujo no se adaptó según las realizaciones divulgadas en la presente memoria. Por ejemplo, aumentar la temperatura de polimerización se sabe que aumenta la tasa de terminación, pero presenta un efecto comparativamente minoritario sobre la velocidad de propagación, como se indica en M. P. McDaniel, *Advances in Catalysis*, Vol. 33 (1.985), pág. 47-98. Esto da como resultado polímeros de cadena más corta y un aumento en el índice de fusión y el índice de flujo. Los catalizadores que tienen una respuesta del índice de flujo baja por lo tanto requieren con frecuencia mayores temperaturas del reactor, mayor restitución de oxígeno y mayores concentraciones de hidrógeno para producir un polímero de un índice de flujo determinado.

30 Sin embargo, hay límites en el intervalo durante el cual se pueden ajustar las variables del procedimiento del reactor, tales como, por ejemplo, temperatura del reactor, niveles de hidrógeno y oxígeno, sin afectar de manera perjudicial al procedimiento de polimerización o la productividad del catalizador. Por ejemplo, temperaturas del reactor excesivamente altas pueden aproximarse al punto de reblandecimiento o de fusión del polímero formado. Esto puede dar como resultado después aglomeración del polímero y ensuciamiento del reactor. Alternativamente, las temperaturas del reactor bajas pueden conducir a un diferencial de temperatura más pequeño con respecto al agua de refrigeración, retirada de calor menos eficaz y por último capacidad de producción disminuida. Además, las concentraciones de restitución de oxígeno altas pueden conducir a productividad del catalizador reducida, tamaño de partícula del polímero promedio más pequeña y mayores finos que pueden contribuir al ensuciamiento del reactor. Adicionalmente, las variaciones en las concentraciones de hidrógeno pueden afectar a las propiedades del polímero tales como, por ejemplo, hinchamiento de la boquilla que puede afectar a su vez a la idoneidad de un polímero para su aplicación deseada. De acuerdo con esto, ajustar las variables del reactor para aproximarse a los límites operacionales puede dar como resultado problemas operacionales que pueden conducir a paradas prematuras del reactor y tiempos de inactividad debido a extensos procedimientos de limpieza, así como geles no deseados y otras propiedades no deseadas del producto polimérico resultante.

35 También puede ser posible con algunos catalizadores a base de cromo aumentar la respuesta del índice de flujo aumentando la relación molar de DEAIE/Cr, pero esto puede ser económicamente costoso debido a que con frecuencia requiere costes adicionales para uso aumentado de materia prima. Además, a altos niveles de DEAIE, el catalizador puede llegar a ser más peligroso de manipular y transportar debido a la potencial reactividad aumentada con oxígeno.

La capacidad para adaptar la respuesta del índice de flujo del catalizador ajustando la tasa de alimentación y el periodo de tiempo para adición de los agentes reductores sólo o junto con ajustar la velocidad de agitación durante

la adición del agente reductor y reacción, como se proporciona por las realizaciones de la presente divulgación, puede evitar por lo tanto peligros de seguridad aumentados, dificultades operacionales, paradas del reactor y procedimientos de preparación de catalizador y condiciones de polimerización menos económicos. Esta capacidad para adaptar la respuesta del índice de flujo del catalizador puede permitir que se fabriquen más fácilmente catalizadores que produzcan polímeros con las propiedades deseadas.

Las composiciones de catalizador a base de cromo divulgadas en la presente memoria pueden comprender catalizadores a base de cromo y agentes reductores. Los catalizadores a base de cromo usados en realizaciones de la presente divulgación pueden incluir catalizadores de óxido de cromo, catalizadores de cromato de sililo o una combinación de tanto catalizadores de óxido de cromo como de cromato de sililo.

Los compuestos de cromo usados para preparar catalizadores de óxido de cromo pueden incluir CrO_3 o cualquier compuesto convertible en CrO_3 en las condiciones de activación empleadas. Muchos compuestos convertibles en CrO_3 se divulgan en las Patentes de EE.UU. N° 2.825.721, 3.023.203, 3.622.251 y 4.011.382 e incluyen acetilacetato crómico, haluro crómico, nitrato crómico, acetato crómico, sulfato crómico, cromato de amonio, dicromato de amonio u otras sales que contienen cromo, solubles. En algunas realizaciones, se puede usar acetato de cromo.

Los compuestos de cromato de sililo usados para preparar los catalizadores de cromato de sililo divulgados en la presente memoria pueden incluir: cromato de bis-trietilsililo, cromato de bis-tributilsililo, cromato de bis-triisopentilsililo, cromato de bis-tri-2-etilhexilsililo, cromato de bis-tridecilsililo, cromato de bis-tri(tetradecil)sililo, cromato de bis-tribencilsililo, cromato de bis-trifeniletilsililo, cromato de bis-trifenilsililo, cromato de bis-tritolilsililo, cromato de bis-trixilsililo, cromato de bis-trinaftilsililo, cromato de bis-trietilfenilsililo, cromato de bis-trimetilnaftilsililo, poli(cromato de difenilsililo) y poli(cromato de dietilsililo). Se divulgan ejemplos de tales catalizadores, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. N° 3.324.101, 3.704.287 y 4.100.105, entre otros. En algunas realizaciones, se puede usar cromato de bis-trifenilsililo, cromato de bis-tritolilsililo, cromato de bis-trixilsililo y cromato de bis-trinaftilsililo. En otras realizaciones, se puede usar cromato de bis-trifenilsililo.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, los compuestos de cromato de sililo se pueden depositar sobre soportes de catalizador o bases convencionales, por ejemplo, materiales de óxido inorgánico. En algunas realizaciones de la presente divulgación, el compuesto de cromo usado para producir un catalizador de óxido de cromo se puede depositar sobre soportes de catalizador convencionales. El término "soporte," como se usa en la presente memoria, se refiere a cualquier material de soporte, un material soporte poroso en una realización ejemplar, incluyendo materiales de soporte inorgánicos u orgánicos. En algunas realizaciones, los portadores deseables pueden ser óxidos inorgánicos que incluyen óxidos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14 y más en particular, óxidos inorgánicos de átomos del Grupo 13 y 14. La notación de los elementos del Grupo en esta memoria descriptiva es como se define en la Tabla Periódica de los Elementos según la notación IUPAC 1.988 (IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry 1.960, Blackwell Publ., Londres). En la misma, los Grupos 4, 5, 8, 9 y 15 corresponden respectivamente a los Grupos IVB, VB, IIIA, IVA y VA de la notación Deming (Chemical Rubber Company's Handbook of Chemistry & Physics, 48ª edición) y a los Grupos IVA, VA, IIIB, IVB y VB de la notación IUPAC 1.970 (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2ª edición, Vol. 8, pág. 94). Ejemplos no limitantes de materiales de soporte incluyen óxidos inorgánicos tales como sílice, alúmina, titania, circonia, toria, así como mezclas de dichos óxidos tales como, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania y similares.

Los materiales de óxido inorgánico que se pueden usar como soporte en las composiciones de catalizador de la presente divulgación son materiales porosos con superficie específica y tamaño de partícula variables. En algunas realizaciones, el soporte puede presentar una superficie específica en el intervalo de 50 a 1.000 metros cuadrados por gramo y un tamaño de partícula promedio de 20 a 300 micrómetros. En algunas realizaciones, el soporte puede presentar un volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6,0 cm^3/g y una superficie específica de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 m^2/g . En otras realizaciones, el soporte puede presentar un volumen de poro de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8 cm^3/g y una superficie específica de aproximadamente 245 a aproximadamente 375 m^2/g . En algunas otras realizaciones, el soporte puede presentar un volumen de poro de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 3,7 cm^3/g y una superficie específica de aproximadamente 410 a aproximadamente 620 m^2/g . En otras realizaciones más, el soporte puede presentar un volumen de poro de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,4 cm^3/g y una superficie específica de aproximadamente 390 a aproximadamente 590 m^2/g . Cada una de las propiedades anteriores se puede medir usando técnicas convencionales como se conoce en la técnica.

En algunas realizaciones, los materiales de soporte comprenden sílice, en particular sílice amorfa y lo más en particular sílice amorfa de alta superficie específica. Dichos materiales de soporte están comercialmente disponibles en una serie de fuentes. Dichas fuentes incluyen la Davison Chemical Division de W. R. Grace y la compañía que comercializa los materiales de soporte de sílice con los nombres comerciales Davison 952 o Davison 955 y PQ Corporation, que comercializa materiales de soporte de sílice con denominaciones comerciales diversas, incluyendo ES70. La sílice está en la forma de partículas esféricas, que se obtienen mediante un procedimiento de secado por pulverización. Alternativamente, PQ Corporation comercializa materiales de soporte de sílice con los nombres comerciales tales como MS3050 que no son secados por pulverización. Como se procura, todas estas sílices no

están calcinadas (es decir, no se deshidratan). Sin embargo, la sílice que se calcina previamente a su adquisición se puede usar en catalizadores de la presente divulgación.

En otras realizaciones, también se pueden usar compuestos de cromo soportados, tales como, por ejemplo, acetato de cromo, que están comercialmente disponibles. Las fuentes comerciales incluyen la Davison Chemical Division de W. R. Grace y la Compañía que comercializa cromo sobre materiales de soporte de sílice con los nombres comerciales tales como Davison 957, Davison 957HS o Davison 957BG y PQ Corporation, que comercializa cromo sobre materiales de soporte de sílice con los nombres comerciales tales como ES370. El cromo sobre soporte de sílice está en la forma de partículas esféricas, que se obtienen mediante un procedimiento de secado por pulverización. Alternativamente, PQ Corporation comercializa materiales de soporte de sílice con los nombres comerciales tales como C35100MS y C35300MS que no son secados por pulverización. Como se procura, todas estas sílices no están activadas. Sin embargo, si está disponible, el cromo soportado sobre sílice que es activado previamente a la adquisición se puede usar en catalizadores de la presente divulgación.

La activación del catalizador de óxido de cromo soportado se puede llevar a cabo a casi cualquier temperatura desde aproximadamente 300°C hasta la temperatura a la que tiene lugar sinterización sustancial del soporte. Por ejemplo, se pueden preparar catalizadores activados en un lecho fluidizado, como sigue. El paso de una corriente de aire seco u oxígeno a través del catalizador a base de cromo soportado durante la activación ayuda en el desplazamiento de cualquier agua del soporte y convierte, al menos parcialmente, especies de cromo en Cr^{+6} .

Las temperaturas usadas para activar los catalizadores a base de cromo son con frecuencia suficientemente altas para permitir la reorganización del compuesto de cromo sobre el material de soporte. Las temperaturas de activación máximas desde aproximadamente 300 a aproximadamente 900°C durante periodos de más de 1 hora a tanto como 48 horas son aceptables. En algunas realizaciones, los catalizadores de óxido de cromo soportados son activados a temperaturas de aproximadamente 400 a aproximadamente 850°C, de aproximadamente 500 a aproximadamente 700°C y de aproximadamente 550 a aproximadamente 650°C. Las temperaturas de activación ejemplares son aproximadamente 600°C, aproximadamente 700°C y aproximadamente 800°C. La selección de una temperatura de activación puede tener en cuenta las restricciones de temperatura del equipo de activación. En algunas realizaciones, los catalizadores de óxido de cromo soportado son activados a una temperatura de activación máxima elegida durante un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 36 horas, de aproximadamente 3 a aproximadamente 24 horas y de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 horas. Los tiempos de activación máximos ejemplares son aproximadamente 4 horas y aproximadamente 6 horas. La activación se lleva a cabo típicamente en un entorno oxidativo; por ejemplo, se usa aire bien seco u oxígeno y se mantiene la temperatura por debajo de la temperatura a la cual tiene lugar sinterización sustancial del soporte. Después de que se activan los compuestos de cromo, se produce un catalizador de óxido de cromo en forma de partículas sueltas, en polvo.

El catalizador de óxido de cromo activado, enfriado, se puede poner en suspensión después y ponerse en contacto con un agente reductor, alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado, para dar como resultado una composición de catalizador con una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado. El disolvente se puede retirar sustancialmente después de la suspensión para dar como resultado un polvo de catalizador suelto, seco, que se puede alimentar a un sistema de polimerización como está o suspendido en un líquido adecuado previamente a la alimentación.

En una clase de las realizaciones, debido a que los componentes organometálicos usados en la preparación de los catalizadores y las composiciones de catalizador de la presente divulgación pueden reaccionar con agua, el material de soporte debería estar sustancialmente seco preferiblemente. En las realizaciones de la presente divulgación, por ejemplo, en el caso de que los catalizadores a base de cromo sean cromatos de sililo, los soportes no tratados se pueden deshidratar o calcinar previamente a la puesta en contacto con los catalizadores a base de cromo.

El soporte puede ser calcinado a temperaturas elevadas para retirar agua o para efectuar un cambio químico sobre la superficie del soporte. La calcinación de material de soporte se puede realizar usando cualquier procedimiento conocido para los expertos en la materia y la presente invención no está limitada por el método de calcinación. Uno de tales métodos de calcinación se divulga por T. E. Nowlin et al., "Ziegler-Natta Catalysts on Silica for Ethylene Polymerization," J. Polym. Sci., Parte A: Polymer Chemistry, vol. 29, 1.167-1.173 (1.991).

Por ejemplo, se puede preparar sílice calcinada en un lecho fluidizado, como sigue. Un material de soporte de sílice (por ejemplo, Davison 955), se calienta en etapas o continuamente desde temperatura normal a la temperatura de calcinación deseada (por ejemplo, 600°C) al tiempo que se hace pasar nitrógeno seco o aire seco, a través de o, por el material de soporte. La sílice se mantiene a aproximadamente esta temperatura durante aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas, después de lo cual se permite que se enfríe a temperatura normal. La temperatura de calcinación afecta principalmente al número de grupos OH sobre la superficie del soporte; es decir, el número de grupos OH sobre la superficie del soporte (grupos silanol en el caso de sílice) es aproximadamente inversamente proporcional a la temperatura de secado o deshidratación: cuanto mayor la temperatura, menor el contenido en grupo hidroxilo.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, se calcinan los materiales de soporte a una temperatura máxima de aproximadamente 350°C a aproximadamente 850°C en algunas realizaciones, de aproximadamente

400°C a aproximadamente 700°C en otras realizaciones y de aproximadamente 500°C a aproximadamente 650°C en otras realizaciones más. Las temperaturas de calcinación ejemplares son aproximadamente 400°C, aproximadamente 600°C y aproximadamente 800°C. En algunas realizaciones, los tiempos de calcinación totales son de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 16 horas, de aproximadamente 8 horas a aproximadamente 12 horas. Los tiempos ejemplares a las temperaturas de calcinación máximas son aproximadamente 1 hora, aproximadamente 2 horas y aproximadamente 4 horas.

El compuesto de cromato de sililo se puede poner en contacto después con el material de soporte calcinado en cualquiera de las maneras conocidas para un experto en la materia. En algunas realizaciones, el compuesto de cromato de sililo se puede poner en contacto con el soporte calcinado para formar un "catalizador ligado". El compuesto de cromato de sililo se puede poner en contacto con el soporte por cualquier medio adecuado, tal como en una disolución, suspensión o forma sólida o alguna combinación de los mismos y se puede calentar a cualquier temperatura deseable, durante un tiempo especificado suficiente para efectuar una transformación química/física deseable.

Esta puesta en contacto y transformación se realizan normalmente en un disolvente no polar adecuado. Los disolventes no polares adecuados son materiales que son líquidos a las temperaturas de puesta en contacto y transformación y en los que algunos de los componentes usados durante la preparación del catalizador, es decir, compuestos de cromato de sililo y agentes reductores son al menos parcialmente solubles. En algunas realizaciones, los disolventes no polares son alcanos, en particular aquéllos que contienen aproximadamente 5 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tales como pentano, isopentano, hexano, isohexano, n-heptano, isoheptano, octano, nonano y decano. En otras realizaciones, también se pueden usar cicloalcanos, en particular aquéllos que contienen aproximadamente 5 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tales como ciclohexano y metilciclohexano. En otras realizaciones más, el disolvente no polar puede ser una mezcla de disolventes. Disolventes no polares ejemplares son isopentano, isohexano y hexano. En algunas realizaciones se puede usar isopentano debido a su bajo punto de ebullición que hace su eliminación conveniente y rápida. El disolvente no polar se puede purificar previamente a su uso, tal como por desgasificación a vacío y/o calor o por percolación a través de gel de sílice y/o tamices moleculares, para retirar trazas de agua, oxígeno molecular, compuestos polares y otros materiales capaces de afectar de manera adversa a la actividad del catalizador.

La mezcla se puede mezclar durante un tiempo suficiente para soportar o hacer reaccionar el compuesto de cromato de sililo sobre el soporte de sílice. El agente reductor se puede poner en contacto después con esta suspensión, donde el agente reductor se alimenta a una tasa de alimentación seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado, para dar como resultado un catalizador con una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado. Alternativamente, después de soportar el compuesto de cromato de sililo sobre el soporte y antes de añadir el agente reductor, se puede retirar sustancialmente después el disolvente por evaporación, para proporcionar un cromato de sililo soportado, suelto, sobre el soporte. El cromato de sililo así soportado se puede volver a poner en suspensión en el mismo disolvente no polar o uno diferente y ponerse en contacto con un agente reductor para dar como resultado una respuesta del índice de flujo seleccionada.

Una vez que el catalizador es soportado y en el caso de catalizadores de óxido de cromo, activados, se puede poner en suspensión después la composición de catalizador a base de cromo en un disolvente no polar, previamente a la adición del agente reductor. El catalizador soportado puede ser catalizadores soportados de óxido de cromo, catalizadores de cromato de sililo o una mezcla de ambos. Esta suspensión se prepara por mezcla del catalizador soportado con el disolvente no polar. En algunas realizaciones, el compuesto de cromato de sililo soportado no se seca antes de la adición del agente reductor, pero en su lugar se deja en suspensión en el disolvente no polar por razones tales como costes reducidos.

Los catalizadores a base de cromo de la presente divulgación se ponen en contacto después con un agente reductor. Los agentes reductores usados pueden ser compuestos de organoaluminio tales como alquilaluminios y alcóxidos de alquilaluminio. Los alcóxidos de alquilaluminio de la fórmula general R_2AlOR , pueden ser adecuados para uso en realizaciones de esta divulgación. El R o los grupos alquilo de la fórmula general anterior pueden ser iguales o diferentes, pueden presentar de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono en algunas realizaciones, aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono en otras realizaciones, aproximadamente 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono en otras realizaciones más y aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono en más realizaciones. Los ejemplos de los alcóxidos de alquilaluminio incluyen, pero no se limitan a, metóxido de dietilaluminio, etóxido de dietilaluminio, propóxido de dietilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de di-isopropilaluminio, etóxido de di-isobutilaluminio, etóxido de metil etilaluminio y mezclas de los mismos. Aunque los ejemplos usan casi exclusivamente etóxido de dietilaluminio (DEAIE), se debería entender que la divulgación no está limitada así. En los ejemplos que siguen, en el caso de que se use DEAIE, se pueden usar otros alquilaluminios u otros alcóxidos de alquilaluminio o mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, el agente reductor se puede añadir a una mezcla de un catalizador de cromato de sililo soportado con un disolvente no polar en un mezclador de catalizador u otro recipiente de preparación de catalizador adecuado. En otras realizaciones, el agente reductor se puede añadir a una mezcla de un catalizador de óxido de cromo activado con un disolvente no polar en un mezclador de catalizador. En otras realizaciones más, el agente reductor se puede añadir a una mezcla de catalizadores de cromato de sililo y catalizador a base de óxido de cromo

activado en un disolvente no polar en un mezclador de catalizador. Cuando se emplean tanto catalizadores a base de óxido de cromo como catalizadores a base de cromato de sililo juntos en esta divulgación, cada catalizador se deposita típicamente en un soporte separado y recibe diferentes tratamientos de calcinación o activación previamente a mezclamiento junto.

- 5 La adición del agente reductor a la suspensión de catalizador se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas y en una atmósfera inerte, tal como hasta 7 bar (100 psig) de presión del cabezal de nitrógeno. Por ejemplo, la suspensión se puede mantener a una temperatura entre aproximadamente 30 y 80°C durante la mezcla del agente reductor. En otras realizaciones, la suspensión se puede mantener a una temperatura entre aproximadamente 40 y aproximadamente 60°C. En otras realizaciones, la suspensión se puede mantener a una temperatura entre
10 aproximadamente 40 y aproximadamente 50°C, tales como aproximadamente 45°C.

Para conseguir una composición de catalizador con una respuesta del índice de flujo deseada o una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado y que prepare polímero con los atributos deseados, se puede requerir que el agente reductor esté dispuesto sobre la mezcla del catalizador y por cada partícula. Alternativamente, para obtener una composición de catalizador que presente una respuesta del índice de flujo diferente o polímero con otros atributos, se puede requerir que el agente reductor se disperse de manera no uniforme sobre las partículas de catalizador y/o dentro de cada partícula. El grado de no uniformidad se puede determinar por los atributos del polímero deseados (tales como peso molecular y amplitud de distribución de peso molecular) y por la respuesta de índice de flujo del catalizador deseada en una serie determinada de condiciones del reactor. Con este fin, el agente reductor se añade a una tasa de alimentación seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado a la
15 suspensión del catalizador a base de cromo, donde la suspensión se puede agitar a una velocidad de agitación seleccionada. Por ejemplo, para conseguir una composición de catalizador con respuesta de índice de flujo baja, la cantidad total de agente reductor que se combina con la suspensión de catalizador se puede añadir durante un periodo de tiempo breve y/o a una velocidad agitación lenta. Por el contrario, para conseguir una composición de catalizador con una respuesta de índice de flujo mayor, la cantidad total de agente reductor se puede añadir durante un periodo de tiempo más prolongado. En este caso, la velocidad de agitación puede ser lenta, media o rápida de manera que se adapte más la respuesta del índice de flujo. En algunas realizaciones, el agente reductor se puede añadir durante un periodo de tiempo que oscila de 5 segundos a 120 minutos. En otras realizaciones, el agente reductor se puede añadir durante un periodo de tiempo que oscila de 1 a 5 minutos. En otras realizaciones, el agente reductor se puede añadir durante un periodo de tiempo que oscila de 5 a 15 minutos. En otras realizaciones, el agente reductor se puede añadir durante un periodo de tiempo que oscila de 10 a 110 minutos. En otras realizaciones más, el agente reductor se puede añadir durante un periodo de tiempo que oscila de 30 a 100 minutos. Por ejemplo, en el caso de que la composición de catalizador comprenda un cromato de sililo, el agente reductor se puede añadir durante un periodo de tiempo que oscila de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 10 minutos. Después de la adición del agente reductor, se puede permitir que el agente reductor reaccione con la
20 suspensión de catalizador durante un tiempo de reacción especificado. En algunas realizaciones, se puede permitir que el agente reductor reaccione con la suspensión de catalizador durante un tiempo de reacción en el intervalo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 240 minutos. En otras realizaciones, el tiempo de reacción puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 180 minutos.

También se ha encontrado que la respuesta del índice de flujo puede estar influida por la agitación. Los autores encontraron sorprendentemente que las preparaciones de catalizador con relaciones similares de agente reductor a cromo y preparadas con tasas y tiempos de adición equivalentes, pueden dar como resultado catalizadores con diferentes respuestas de índice de flujo, dando como resultado diferentes grados de agitación en el recipiente del catalizador durante la adición y reacción del agente reductor. Los agitadores útiles para llevar a cabo la agitación durante los métodos de preparación de catalizador divulgados en la presente memoria pueden incluir agitadores de cintas helicoidales y agitadores cónicos. En algunas realizaciones, los agitadores pueden incluir un agitador de tipo combinación, tal como combinación de un agitador de tipo cintas helicoidales o un agitador cónico con un impulsor, paleta u otro tipo de dispositivo de mezcla, en el caso de que se puedan hacer funcionar los diferentes tipos de agitador a las mismas o diferentes rpm. Se ha encontrado que las velocidades de agitación aumentadas proporcionan catalizadores con una respuesta de índice de flujo mayor comparado con las velocidades de agitación
40 disminuidas que proporcionan catalizadores con respuesta de índice de flujo menor. Un beneficio particular para algunas realizaciones es que las velocidades de agitación mayores se pueden usar para permitir que se aumente la velocidad de adición seleccionada (y que se disminuya el tiempo de adición seleccionado) al tiempo que da como resultado un catalizador con una respuesta de índice de flujo equivalente. Como se usa en la presente memoria, "velocidad de agitación" se refiere, en general, a la rpm específica del impulsor para un mezclador de cinta u otros dispositivos de agitación donde el diámetro del agitador no desempeña una función importante en el grado de agitación conseguido y se refiere a la velocidad de la punta del impulsor para agitadores donde el diámetro del agitador afecta al grado de mezclamiento, tal como para un impulsor. Las velocidades de agitación útiles en la presente memoria pueden ser dependientes del tamaño del reactor y del tipo de impulsor. En algunas realizaciones, tal como cuando se usa un impulsor de cintas helicoidales, la velocidad de agitación puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 0,5 (5) a aproximadamente 21 rad/s (200 rpm). En otras realizaciones, la velocidad de agitación puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 1 (10) a aproximadamente 19 rad/s (180 rpm) y de aproximadamente 2 (20) a aproximadamente 5 rad/s (50 rpm) en otras realizaciones más.

El agente reductor se añade típicamente a la superficie de la suspensión. Se pueden usar otras posiciones para añadir el agente reductor para adaptar más la respuesta del índice de flujo del catalizador. Las tasas de alimentación seleccionadas y los tiempos de adición seleccionados se pueden interrumpir brevemente para permitir la recarga de un recipiente de adición de agente reductor o para permitir que se reemplace un recipiente de suministro de agente reductor vacío y se acople al recipiente de adición de agente reductor. No se cree que esta breve interrupción del flujo de agente reductor afecte significativamente a la respuesta del índice de flujo resultante del catalizador.

Así, en algunas realizaciones, puede tener lugar la puesta en contacto del agente reductor y el catalizador a base de cromo a una tasa de alimentación de agente reductor seleccionada durante un tiempo seleccionado y a una velocidad de agitación seleccionada, dando como resultado una composición de catalizador con una respuesta de índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado. Por ejemplo, en equipo de fabricación de catalizador a escala comercial, la agitación aumentada puede proporcionar un catalizador con respuesta de índice de flujo mayor permitiendo aún que se añada el agente reductor a velocidades más rápidas, reduciendo el tiempo del ciclo del lote y los requerimientos de mano de obra. En otro ejemplo, en el caso de que el equipo de fabricación de catalizador a escala comercial existente sea limitado en velocidad de agitación, se puede añadir lentamente el agente reductor para obtener una adaptación deseada a una respuesta de índice de flujo alta.

En algunas realizaciones ejemplares, el catalizador a base de cromo puede ser un catalizador de óxido de cromo soportado sobre sílice. Este óxido de cromo soportado sobre sílice se puede preparar a partir de acetato de cromo en precursores de sílice, comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales tales como 957HS, de Davison Chemical Division de W. R. Grace and Company y C35100MS o C3500MS, de PQ Corporation. El acetato de cromo sobre precursores de sílice se puede calentar a temperaturas de aproximadamente 600°C durante aproximadamente seis horas en condiciones de oxidación para producir un catalizador de óxido de cromo. Se puede añadir entonces una cantidad seleccionada de DEAIE al catalizador de óxido de cromo durante un periodo de tiempo de adición en el intervalo de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 500 minutos, al tiempo que se agita la mezcla resultante a una velocidad de agitación en el intervalo de aproximadamente 2 rad/s (20 rpm) a aproximadamente 21 rad/s (200 rpm). En otras realizaciones, el periodo de tiempo seleccionado puede estar en el intervalo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 240 minutos; de aproximadamente 60 minutos a aproximadamente 180 minutos en otras realizaciones y de aproximadamente 90 a aproximadamente 120 minutos en otras realizaciones más. En algunas realizaciones, se puede añadir una cantidad seleccionada de DEAIE al catalizador de óxido de cromo durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 minutos, al tiempo que se agita la mezcla resultante a una velocidad de agitación de 4 rad/s (37 rpm). Se puede permitir después que la mezcla reaccione durante un tiempo de reacción en el intervalo de desde aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 180 minutos.

En otras realizaciones ejemplares, el catalizador a base de cromo puede ser un catalizador de cromato de sililo soportado sobre sílice. Este catalizador de cromato de sililo soportado sobre sílice se puede preparar a partir de un soporte de sílice calcinado a temperaturas de aproximadamente 600°C durante un periodo de tiempo en el intervalo de desde aproximadamente una hora a aproximadamente cuatro horas y con posterioridad permitir que reaccione con cromato de bis(trifenilsililo). Se puede añadir entonces una cantidad seleccionada de DEAIE al catalizador de cromato de sililo durante un periodo de tiempo de adición en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 minutos, al tiempo que se agita la mezcla resultante a una velocidad de agitación en el intervalo de aproximadamente 2 rad/s (20 rpm) a aproximadamente 5 rad/s (50 rpm). En algunas realizaciones, se puede añadir una cantidad seleccionada de DEAIE al catalizador de óxido de cromo durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 minutos, al tiempo que se agita la mezcla resultante a una velocidad de agitación de 4 rad/s (37 rpm). Se puede permitir después que la mezcla reaccione durante un tiempo de reacción en el intervalo de desde aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 180 minutos.

En varias realizaciones, la velocidad de agitación seleccionada puede ser menor que 7 rad/s (70 rpm) y el tiempo de adición de agente reductor seleccionado puede ser menor que 20 minutos. En otras realizaciones, la velocidad de agitación seleccionada puede ser mayor que 7 rad/s (70 rpm) y el tiempo de adición de agente reductor seleccionado puede ser menor que 20 minutos. En otras realizaciones, la velocidad de agitación seleccionada puede ser mayor que 7 rad/s (70 rpm) y el tiempo de adición de agente reductor seleccionado puede ser mayor que 20 minutos.

Después de la adición del agente reductor seguido por un periodo de tiempo adecuado para permitir la reacción, tal como 0 a 2 horas, se calienta más la suspensión de catalizador para retirar el disolvente no polar. El procedimiento de secado da como resultado la transición de la suspensión desde una suspensión viscosa a una suspensión parcialmente seca o lodo a un polvo suelto. De acuerdo con esto, se pueden usar agitadores de cintas helicoidales en mezcladores cilíndricos verticales para acomodar las viscosidades variables de la mezcla y los requerimientos de agitación. Los agitadores pueden presentar cintas helicoidales únicas o dobles y pueden incluir opcionalmente una barrena de eje central u otro agitador secundario más complejo. Se puede realizar secado a presiones por encima de, por debajo de o a presión atmosférica normal siempre que estén estrictamente excluidos los contaminantes tales como oxígeno.

Las temperaturas de secado pueden oscilar de 0°C a tanto como 100°C. En algunas realizaciones, se pueden usar temperaturas de secado de aproximadamente 40 a aproximadamente 85°C. En algunas realizaciones, se pueden usar temperaturas de secado de desde aproximadamente 55 a aproximadamente 75°C. Los tiempos de secado

pueden oscilar de aproximadamente 1 a aproximadamente 48 horas. En algunas realizaciones, se pueden usar tiempos de secado de aproximadamente 3 a aproximadamente 26 horas. En algunas realizaciones, se pueden usar tiempos de secado de 5 a aproximadamente 20 horas. Después del procedimiento de secado, se puede almacenar el catalizador en una atmósfera inerte hasta su uso.

5 Como se describió anteriormente, la respuesta del índice de flujo de catalizadores a base de cromo se puede adaptar para satisfacer diversas necesidades comerciales por la adición controlada de un agente reductor a una suspensión de sólido de cromo soportado en un disolvente no polar con agitación controlada. Para un catalizador a base de cromo determinado, el sólido de cromo soportado se puede poner en suspensión, en contacto con una cantidad seleccionada de un agente reductor alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado a una velocidad de agitación seleccionada, dando como resultado una relación de cromo a agente reductor deseada y dando como resultado el catalizador a base de cromo con una respuesta de índice de flujo seleccionada y preparando el polímero con los atributos del polímero deseados. Se puede retirar después el disolvente usado para suspender el catalizador, tal como por secado, para dar como resultado una composición de catalizador suelta, seca. Esta composición de catalizador se puede alimentar después a un reactor de polimerización como está o suspendida en un líquido adecuado previamente a la alimentación a un reactor de polimerización.

Aunque el procedimiento general explicado en líneas generales anteriormente se puede aplicar a catalizadores de cromo en general, el procedimiento puede ser modificado de acuerdo con el tipo particular de catalizador a base de cromo que se esté usando. Por ejemplo, el procedimiento anterior puede ser manipulado para catalizadores a base de cromato de sililo y para catalizadores a base de óxido de cromo, requiriendo típicamente los últimos una etapa de activación o una etapa de oxidación para generar las especies deseadas de Cr^{+6} previamente a la reducción. Adicionalmente, el procedimiento puede ser ajustado dependiendo de si se realiza la preparación de catalizador completa o si se adquiere un compuesto de cromo soportado y se trata de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria.

25 Los catalizadores a base de cromo formados por los procedimientos descritos anteriormente pueden presentar una carga de cromo sobre el soporte oscilando de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 3 por ciento en peso en algunas realizaciones; de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,3 por ciento en peso en otras realizaciones; de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,6 por ciento en peso en otras realizaciones y de 0,7 a aproximadamente 1,2 por ciento en peso en otras realizaciones. Los catalizadores a base de cromo formados por los procedimientos descritos anteriormente pueden presentar una relación molar de agente reductor a cromo oscilando de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 en algunas realizaciones; de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 en otras realizaciones y de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 5,5 en otras realizaciones más.

Procedimientos de polimerización

35 Los catalizadores formados por los procedimientos descritos anteriormente son adecuados para uso en la polimerización de olefinas por cualquier procedimiento de suspensión, disolución, suspensión acuosa o fase gaseosa, usando equipo y condiciones de reacción conocidos y no se limitan a ningún tipo específico de sistema de polimerización. Generalmente, las temperaturas de polimerización de olefinas pueden oscilar de aproximadamente 0 a aproximadamente 300°C a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas. En particular, los sistemas de polimerización en suspensión acuosa o disolución pueden emplear presiones subatmosféricas o alternativamente superatmosféricas y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 300°C.

Los sistemas de polimerización en fase líquida tales como los descritos en la Patente de EE.UU. N° 3.324.095, se pueden usar en realizaciones de esta divulgación. Los sistemas de polimerización en fase líquida comprenden en general un reactor al que se añaden monómeros de olefina y composiciones de catalizador. El reactor contiene un medio de reacción líquido que puede disolver o suspender el producto poliolefínico. Este medio de reacción líquido puede comprender un hidrocarburo líquido inerte que no sea reactivo en las condiciones de polimerización empleadas, el monómero líquido volumétrico o una mezcla de los mismos. A pesar de que tal hidrocarburo líquido inerte puede no actuar como un disolvente para la composición catalizadora o el polímero obtenido mediante el procedimiento, normalmente sirve como disolvente para los monómeros empleados en la polimerización. Los hidrocarburos líquidos inertes adecuados para este fin pueden incluir: isobutano, isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, benceno, tolueno y mezclas e isómeros de los mismos. Puede mantenerse el contacto reactivo entre el monómero olefínico y la composición catalítica mediante removido o agitación constante. El medio de reacción líquido que contiene el producto polimérico olefínico y el monómero de olefina sin reaccionar se elimina del reactor de forma continua. El producto polimérico olefínico se separa, y el monómero olefínico sin reaccionar y el medio de reacción líquido se reciclan al reactor de manera típica y se realimentan al reactor.

Algunas realizaciones de esta divulgación pueden ser especialmente útiles con sistemas de polimerización en fase gaseosa, a presiones superatmosféricas en el intervalo de 0,07 a 68,9 bar (1 a 1.000 psig), de 3,45 a 27,6 bar (50 a 400 psig) en algunas realizaciones, de 6,89 a 24,1 bar (100 a 350 psig) en otras realizaciones y temperaturas en el intervalo de 30 a 130°C, o de 65 a 110°C, de 75 a 120°C en otras realizaciones, o de 80 a 120°C en otras

realizaciones. En algunas realizaciones, las temperaturas de operación pueden ser menores que 112°C. Los sistemas de polimerización en fase gaseosa de lecho removido o fluidizado pueden ser de utilidad en realizaciones de esta divulgación.

5 Generalmente, se lleva a cabo un procedimiento en lecho fluidizado en fase gaseosa convencional haciendo pasar de forma continua una corriente que contiene uno o más monómeros olefinicos a través de un reactor de lecho fluidizado, en las condiciones de reacción y en presencia de una composición catalítica a una velocidad suficiente para mantener un lecho de partículas sólidas en un estado suspendido. Se elimina de forma continua del reactor una corriente que contiene monómero sin reaccionar, se comprime, se enfría, se condensa opcionalmente parcialmente o completamente, y se recicla de vuelta al reactor. El producto se retira del reactor y se añade monómero de aporte a la corriente reciclada. También pueden estar presentes gases inertes para la composición catalítica y los agentes reaccionantes en la corriente gaseosa. El sistema de polimerización puede comprender un reactor único o dos o más reactores en serie.

10 Las corrientes de alimentación pueden incluir monómero olefínico, gas no olefínico tal como nitrógeno e hidrógeno y pueden incluir además uno o más alcanos no reactivos que pueden ser condensables en el procedimiento de polimerización para retirar el calor de reacción. Alcanos no reactivos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, isómeros de los mismos y derivados de los mismos. Las alimentaciones pueden entrar al reactor en posiciones únicas o múltiples y diferentes.

20 Además, el procedimiento de polimerización se realiza típicamente sustancialmente en ausencia de venenos de catalizador tales como humedad, oxígeno, monóxido de carbono y acetileno. Sin embargo, se puede añadir oxígeno de vuelta al reactor a concentraciones muy bajas para modificar la estructura del polímero y sus características de realización del producto. Se puede añadir oxígeno a una concentración respecto a la tasa de alimentación de etileno al reactor de aproximadamente 10 a 600 ppbv y más preferiblemente aproximadamente 10 a 500 ppbv. Se pueden emplear compuestos organometálicos como agentes eliminadores para retirar venenos de catalizador, aumentando de ese modo la actividad del catalizador, o para otros fines. Ejemplos de compuestos organometálicos que se pueden añadir incluyen alquil-metales, tales como alquilaluminios. También se pueden usar en el procedimiento adyuvantes convencionales, siempre que no interfieran con el mecanismo de la composición catalítica en la formación de la poliolefina deseada. Para el fin de polimerización con catalizadores a base de cromo de la invención actual, la relación en moles gaseosa de hidrógeno a etileno en el reactor puede estar en el intervalo de aproximadamente 0 a 0,5, en el intervalo de 0,01 a 0,4 y en el intervalo de 0,03 a 0,3. En algunas realizaciones, se puede añadir gas hidrógeno. El uso de hidrógeno afecta al peso molecular y la distribución del polímero e influye por último en las propiedades del polímero.

30 Un depósito catalítico ilustrativo adecuado para alimentar de manera continua polvo catalítico seco al reactor se muestra y se describe en la patente de EE.UU. N° 3.779.712, por ejemplo. Un gas que es inerte para el catalizador, tal como nitrógeno o argón, se usa preferiblemente para soportar el catalizador en el lecho. En otra realización, se proporciona el catalizador como una suspensión acuosa en aceite de parafina o hidrocarburo líquido o mezcla tal como, por ejemplo, propano, butano, isopentano, hexano, heptano u octano. Un depósito de catalizador ilustrativo se muestra y se describe en la patente internacional WO 2004094489. La suspensión acuosa de catalizador puede ser suministrada al reactor con un fluido portador, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón o un líquido tal como, por ejemplo, isopentano u otro alcano C₃ a C₈.

40 Para conseguir los intervalos de densidad deseados en los copolímeros es necesario copolimerizar lo suficiente los comonómeros con etileno para conseguir un nivel de aproximadamente 0 a dondequiera de 5 a 10 por ciento en peso del comonómero en el copolímero. La cantidad de comonómero requerida para conseguir este resultado dependerá del comonómero o los comonómeros particulares que se estén empleando, la composición catalítica y en particular la relación molar de aluminio a cromo, las condiciones de preparación del catalizador y la temperatura del reactor. La relación del comonómero a etileno se controla para obtener la densidad de resina deseada del producto copolímero.

45 Se pueden usar varias técnicas para evitar el ensuciamiento del reactor y la aglomeración de polímero. Son ilustrativas de estas técnicas la introducción de materia en forma de partículas finamente dividida para evitar la aglomeración, como se describe en las Patentes de EE.UU. N° 4.994.534 y 5.200.477; la adición de productos químicos generadores de carga negativa para equilibrar los voltajes positivos o la adición de productos químicos generadores de carga positiva para neutralizar los potenciales de voltaje negativo como se describe en la Patente de EE.UU. N° 4.803.251. También se pueden añadir sustancias antiestáticas, de manera continua o de manera intermitente para evitar o neutralizar la generación de carga electrostática. También se puede usar operación en modo de condensación tal como se describe en las Patentes de EE.UU. N° 4.543.399 y 4.588.790 para ayudar en la eliminación de calor del reactor de polimerización de lecho fluido. Se puede poner en práctica monómero líquido en el lecho como se describe en la Patente de EE.UU. N° 6.627.713.

Las condiciones para polimerizaciones varían dependiendo de los monómeros, los catalizadores y la disponibilidad del equipo. Las condiciones específicas son conocidas o son fácilmente derivables por los expertos en la materia.

En algunas realizaciones de esta divulgación, las poliolefinas producidas pueden incluir aquéllas preparadas a partir de monómeros olefínicos tales como etileno y monómeros de alfa-olefinas superiores lineales o ramificados que contienen 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. En otras realizaciones, se pueden preparar homopolímeros o interpolímeros de etileno y estos monómeros de alfa-olefinas superiores, con densidades que oscilan de aproximadamente 0,905 g/cc a aproximadamente 0,97 g/cc; densidades que oscilan de aproximadamente 0,915 a aproximadamente 0,965 en otras realizaciones. Monómeros de alfa-olefinas superiores ejemplares pueden incluir, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 3,5,5-trimetil-1-hexeno. Las poliolefinas ejemplares pueden incluir polímeros a base de etileno (al menos 50% en moles de etileno), incluyendo copolímeros de etileno-1-buteno, etileno-1-hexeno y etileno-1-octeno, tales como (por sus siglas en inglés) polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE) (incluyendo copolímeros de etileno-buteno y copolímeros de etileno-hexeno), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad baja lineal (LLDPE) u homopolietileno.

En algunas realizaciones, los polímeros de la presente divulgación pueden presentar índices de flujo (I_{21}) que oscilan de aproximadamente 0,1 g/ 10 min a aproximadamente 1.000 g/ 10 min. En otras realizaciones, los polímeros de la presente divulgación pueden presentar índices de flujo (I_{21}) oscilando de aproximadamente 1 g/ 10 min a aproximadamente 300 g/ 10 min. En otras realizaciones más, los polímeros de la presente divulgación pueden presentar índices de flujo (I_{21}) oscilando de aproximadamente 0,5 g/ 10 min a aproximadamente 60 g/ 10 min.

En algunas realizaciones ejemplares, los procedimientos y los catalizadores divulgados en la presente memoria pueden ser usados para producir poliolefinas tales como copolímero de etileno/1-hexeno u homopolímero de etileno en condiciones específicas del reactor. Por ejemplo, la relación molar de gas H_2/C_2 puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5. El oxígeno restituido puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 600 ppbv relativo a la tasa de alimentación de etileno al reactor. La temperatura de operación del reactor puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 75 a aproximadamente 120°C. El reactor puede funcionar opcionalmente en el modo de condensación.

Las condiciones para polimerizaciones varían dependiendo de los monómeros, los catalizadores y la disponibilidad del equipo. Las condiciones específicas son conocidas o son fácilmente derivables por los expertos en la materia.

Métodos de Ensayo

Los siguientes métodos de ensayo se deberían utilizar para obtener los valores numéricos para algunas propiedades y características como se explica en las reivindicaciones, por ejemplo, densidad, productividad, contenido en cromo o índices de flujo o índices de masa fundida, aunque se entiende que esos valores también se refieren a cualquier resultado obtenido por otros métodos de ensayo o de medición que podrían no estar divulgados necesariamente en la presente memoria, siempre que tales otros métodos de ensayo o de medición se publiquen, por ejemplo, en al menos una patente, solicitud de patente o publicación científica. También, se entiende que los valores explicados en las reivindicaciones pueden presentar algún grado de error asociado a su medición, sea error experimental, de equipo o de operador y que cualquier valor en la reivindicación es aproximado sólo e incluye valores que son más o menos (+/-) 10% o incluso 20% del valor medido.

Los valores de densidad se basan en ASTM D1505.

Los valores de índice de flujo (I_{21}) se basan en ASTM D1238, realizados a 190°C, con 21,6 kg de peso; la denominación estándar para esa medición es 190/21,60.

Los valores de índice de masa fundida (I_{21}) se basan en ASTM D1238, realizados a 190°C, con 2,16 kg de peso; la denominación estándar para esa medición es 190/2,16.

Ejemplos

Se tiene que entender que aunque se ha descrito la invención junto con las realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior está destinada a ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la materia a la que pertenece la invención.

Por lo tanto, los siguientes ejemplos se explican de manera que se proporcione a los expertos en la materia una divulgación y descripción completa de cómo preparar y usar los compuestos de la invención y no se destinan a limitar el alcance de lo que los autores consideran como su invención.

Se prepararon muestras de resina de polietileno de alta densidad usando catalizadores preparados usando diferentes tasas de adición de agente reductor, velocidades de agitación diferentes y también diferentes condiciones de polimerización, como se indica en las Tablas 1, 2 y 3 a continuación. Los ejemplos en la Tabla 1 son catalizadores de óxido de cromo preparados en una escala piloto o una escala comercial pero polimerizados en un reactor de suspensión de escala laboratorio. Los ejemplos en la Tabla 2 son catalizadores de óxido de cromo preparados en una escala piloto o una escala comercial pero polimerizados en un reactor piloto de polimerización de lecho fluidizado, de fase gaseosa. Los ejemplos en la Tabla 3 son catalizadores de cromato de sililo preparados en una escala piloto y polimerizados en un reactor de suspensión de escala laboratorio. Estos ejemplos ilustran

colectivamente el control o adaptación de la respuesta del índice de flujo de un catalizador usando tasas de adición seleccionadas de agente reductor (incluyendo la tasa de alimentación y el periodo de tiempo durante el cual se añade el agente reductor) y velocidades de agitación seleccionadas.

Preparación de catalizador general

5 Catalizadores de óxido de cromo.

Algunos catalizadores empleados en los Ejemplos, específicamente aquéllos que usan cromo 957HS sobre soporte de sílice, se prepararon en una escala comercial como sigue. Aproximadamente 408,2 kg (900 libras) de un soporte de sílice porosa que contiene 2,5 por ciento en peso de acetato de cromo, que asciende a aproximadamente 0,5% de contenido en Cr (cromo de Calidad Sylopol 957HS sobre sílice, producido por Davison Catalyst division de W. R. Grace and Co.) con un tamaño de partícula de aproximadamente 40 micrómetros y una superficie específica de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo se cargaron en un recipiente de calentamiento de lecho fluidizado. Se calentó lentamente a una velocidad de aproximadamente 50°C por hora bajo nitrógeno seco hasta 325°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 2 horas. La corriente de nitrógeno se reemplazó después por una corriente de aire seco y se calentó lentamente la composición catalítica a una velocidad de aproximadamente 50°C por hora a 600°C donde se activó durante aproximadamente 6 horas. El catalizador activado se enfrió después con aire seco (a temperatura normal) a aproximadamente 300°C y se enfrió además de 300°C a temperatura ambiente con nitrógeno seco (a temperatura normal). El polvo enfriado resultante se almacenó en atmósfera de nitrógeno hasta que fue tratado con un agente reductor como se describe a continuación.

Algunos catalizadores empleados en los Ejemplos, específicamente aquéllos que usan cromo C35300MS sobre soporte de sílice, se prepararon en una escala comercial como sigue. Aproximadamente 317,5 kg (700 libras) de un soporte de sílice porosa que contenían aproximadamente 5 por ciento en peso de acetato de cromo (cromo de Calidad C35300MS sobre sílice, producido por PQ Corporation), que asciende a aproximadamente 1 por ciento en peso de contenido en Cr, con un tamaño de partícula de aproximadamente 90 micrómetros y una superficie específica de aproximadamente 500 metros cuadrados por gramo se cargaron en un recipiente de calentamiento de lecho fluidizado. Se calentó lentamente a una velocidad de aproximadamente 50°C por hora en nitrógeno seco hasta 200°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 4 horas. A continuación, se calentó lentamente a una velocidad de aproximadamente 50°C por hora en nitrógeno seco hasta 450°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 2 horas. La corriente de nitrógeno se reemplazó después con una corriente de aire seco y se calentó lentamente la composición catalítica a una velocidad de aproximadamente 50°C por hora a 600°C donde se activó durante aproximadamente 6 horas. El catalizador activado se enfrió después con aire seco (a temperatura normal) a aproximadamente 300°C y se enfrió además de 300°C a temperatura ambiente con nitrógeno seco (a temperatura normal). El polvo enfriado resultante se almacenó en atmósfera de nitrógeno hasta que fue tratado con un agente reductor como se describe a continuación.

En una reducción de catalizador de óxido de cromo típica, se puso el catalizador en un mezclador catalítico vertical con un agitador de cintas helicoidales en una atmósfera inerte. Se añadió disolvente hexano o isopentano desgasificado y seco para suspender de manera adecuada el catalizador soportado. Para catalizadores usando material de partida 957HS en los Ejemplos, se cargaron aproximadamente 5,8 litros de disolvente por kilogramo (0,70 galones por libra) de soporte. Para catalizadores usando material de partida C35300MS en los Ejemplos, se cargaron aproximadamente 7,1 litros de disolvente por kilogramo (0,89 galones por libra) de soporte. Después se añadió DEAIE, disponible en Akzo Nobel y se obtuvo como una disolución al 25% en peso en isopentano o hexano, a la superficie de la suspensión de catalizador a una tasa seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado para obtener una relación molar seleccionada de DEAIE/Cr. En el Ejemplo 19 sólo, se añadió el DEAIE a través de un tubo sumergido que se extiende aproximadamente $2/3^{\text{os}}$ del camino hasta la suspensión desde la superficie. Se agitó la mezcla a una velocidad de agitación seleccionada a una temperatura de aproximadamente 45°C durante el tiempo de adición seleccionado. Se agitó más la mezcla a una velocidad controlada durante aproximadamente 1 hora en una escala piloto o 2 horas en una escala comercial. Después se retiró sustancialmente el disolvente por secado a una temperatura de la camisa de aproximadamente 70°C y presión ligeramente por encima de la atmosférica durante aproximadamente 14 a 18 horas. Los catalizadores a base de 957HS y a base de C35300MS a escala piloto se secaron durante 16 horas. Los catalizadores a base de 957HS a escala de planta se secaron durante 14 horas. Los lotes a base de C35300MS a escala de planta se secaron durante 18 horas. Se almacenó después el polvo suelto, seco, resultante, en nitrógeno hasta que se usó.

Catalizadores de cromato de sililo.

Algunos catalizadores empleados en los Ejemplos, específicamente aquéllos que usan un compuesto de cromato de sililo sobre soporte de sílice, se prepararon en una escala comercial como sigue. Aproximadamente 408,2 kg (900 libras) de soporte de sílice porosa (cromo de Calidad Sylopol 955 sobre sílice, producido por Davison Catalyst division de W. R. Grace and Co.), con un tamaño de partícula de aproximadamente 40 micrómetros y una superficie específica de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo se cargaron en un recipiente de calentamiento de reactor fluidizado. Se calentó lentamente a una velocidad de aproximadamente 100°C por hora en nitrógeno seco hasta 325°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 2 horas. La corriente de nitrógeno se reemplazó después con una corriente de aire seco y se calentó lentamente el soporte de sílice a una velocidad de

aproximadamente 100°C por hora a 600°C donde se activó durante aproximadamente 4 horas. El soporte calcinado se enfrió después con aire seco (a temperatura normal) a aproximadamente 300°C y se enfrió además de 300°C a temperatura ambiente con nitrógeno seco (a temperatura normal). Se almacenó el polvo enfriado resultante en atmósfera de nitrógeno hasta que fue tratado con un compuesto de cromo y después un agente reductor como se describe a continuación.

En el soporte del compuesto de cromato de sililo sobre la sílice, se puso el soporte en un mezclador de catalizador vertical con un agitador de cintas helicoidales en una atmósfera inerte. Para los catalizadores en los Ejemplos, se cargaron aproximadamente 5,8 litros de disolvente hexano desgaseado y seco por kilogramo (0,70 galones por libra) de sílice. Se agitó la mezcla resultante y se calentó a aproximadamente 45°C. Después se cargaron 3,15 kilogramos de cromato de bis(trifenilsililo) por cada 100 kilogramos de sílice. Se agitó esto a aproximadamente 45°C durante 10 horas. Después se añadió una disolución al 25% en peso de DEAIE en isopentano o hexano a la superficie de la suspensión de catalizador a una tasa seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado para obtener una relación molar seleccionada de DEAIE/Cr. Se agitó la mezcla a una velocidad de agitación seleccionada a una temperatura de aproximadamente 45°C durante el tiempo de adición seleccionado. Se agitó más la mezcla a una tasa seleccionada durante aproximadamente 1 hora en una escala piloto o 2 horas en una escala comercial. Después se retiró sustancialmente el disolvente por secado a una temperatura de la camisa de aproximadamente 75°C y presión ligeramente por encima de la atmosférica durante aproximadamente 24 horas. Se almacenó después el polvo suelto, seco, resultante, en nitrógeno hasta que se usó.

Los catalizadores reducidos en una escala de planta piloto implicaron cantidades que eran proporcionalmente menores por un factor de aproximadamente 600 a 1 que las cantidades determinadas anteriormente para activaciones de catalizador a base de cromo a escala comercial.

Procedimientos de ensayo de laboratorio generales para catalizadores.

Algunas muestras de catalizador que fueron preparadas como se describió anteriormente y se muestran en las Tablas 1 y 3 se ensayaron en cuanto a su respuesta del índice de flujo en un reactor de suspensión de 1 litro de laboratorio. En una polimerización en suspensión típica (Patente Europea EP 0931 797 A1), se cargó catalizador en un reactor provisto de agitador mecánico y una camisa para control de temperatura interna. En los Ejemplos se introdujeron 0,149 a 0,164 g de catalizador seguido por 600 ml de isobutano purificado seco. Se cargaron de manera discontinua 500 cc de hidrógeno, se llevó el reactor hasta la temperatura de reacción (95°C en estos ejemplos), durante cuya etapa empezó la alimentación de etileno y se cargaron de manera discontinua 10 ml de 1-hexeno por una bomba. El etileno se alimentó continuamente bajo demanda para mantener una presión parcial de etileno de 1,4 MPa [13,8 bar (200 psi)]. Se midió la absorción de etileno con un caudalímetro electrónico. Se llevaron a cabo las polimerizaciones hasta aproximadamente 180 gramos de polietileno. Se abrió el reactor después de despresurización y se enfrió para recuperar el polímero. Después de secado, se midió el índice de flujo del polímero.

Procedimiento de ensayo de planta piloto general para catalizadores.

Algunas muestras catalíticas que se prepararon como se describió anteriormente y se muestran en las Tablas 2A, 2B y 2C se ensayaron en cuanto a la respuesta del índice de flujo preparando copolímero producto de etileno/ 1-hexeno en un reactor de lecho fluidizado de escala piloto de 36 cm (14 pulgadas) de diámetro. Se hizo circular gas del ciclo a través del reactor y se retiró calor de reacción en un intercambiador de calor. Se introdujo de manera continua polvo catalítico en el lecho fluidizado. Se alimentaron monómeros, hidrógeno y oxígeno a la tubería del gas de ciclo. Se transfirió producto de manera intermitente a una cámara de producto, se despresurizó, se desgaseó brevemente y después se descargó a un tambor. Se mantuvieron algunas condiciones en el reactor de lecho fluidizado a un valor constante o en un intervalo estrecho para los experimentos relacionados dentro de cada serie de ensayos que se realizaron. La presión parcial de etileno fue aproximadamente 1,4 MPa [13,8 bar (200 psi)]. La relación de gases molar H₂/C₂ en el gas de ciclo se mantuvo a aproximadamente 0,05. La presión total del reactor fue aproximadamente 2,5 MPa (24,8 bar) absoluto (360 psia). La velocidad superficial del gas dentro del lecho fluidizado fue 40-55 cm/s (1,3 - 1,8 ft/s). El tiempo de permanencia promedio de la resina en el reactor osciló de 1,9 a 2,4 horas. Los parámetros, tales como temperatura del reactor, relación de hexeno, relación de oxígeno y condiciones de preparación del catalizador que se cambiaron de los Ejemplos, se resumen en las Tablas 2A, 2B y 2C, junto con las propiedades del polímero resultantes.

Ejemplos 1 a 10

En los Ejemplos 1 a 10, se prepararon catalizadores a base de óxido de cromo reducido con DEAIE en una escala piloto usando soporte 957HS activado como se describió anteriormente y se ensayó después en cuanto a la respuesta del índice de flujo en un reactor de polimerización de suspensión de laboratorio. Las condiciones de preparación del catalizador usadas se indican en la Tabla 1 (velocidad agitación durante la adición de DEAIE y reacción, relación de DEAIE/Cr y tiempo de alimentación de DEAIE). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y en la Figura 1.

Los resultados muestran que a una velocidad de agitación determinada y dentro de un intervalo estrecho de relación molar de DEAIE/Cr, la respuesta de índice de flujo medida aumentó con el aumento del tiempo de adición de DEAIE.

Los Ejemplos 1 a 3 muestran que a medida que aumenta el tiempo de adición de DEAIE de 10 minutos a 40 minutos a 80 minutos a 3 rad/s (30 rpm), la respuesta de índice de flujo medida aumentó significativamente de 48 a 89 a 131 g/ 10 minutos. Los Ejemplos 4 a 7 muestran que a medida que aumentaba el tiempo de adición de DEAIE de 10 minutos a 40 minutos a 3,9 rad/s (37 rpm), la respuesta de índice de flujo medida aumentaba significativamente, de aproximadamente 50 a aproximadamente 108 g/10 minutos. A medida que aumentaba más el tiempo de adición a 80 minutos, aumentaba la respuesta del índice de flujo medida de aproximadamente 108 a aproximadamente 140-147 g/10 minutos. Los Ejemplos 8 y 9 muestran que se obtuvieron resultados similares de tiempo de adición de DEAIE de 10 a 40 minutos a una velocidad de agitación ligeramente mayor de 6 rad/s (60 rpm). El Ejemplo 10 muestra que la respuesta de índice de flujo medida a 14 rad/s (130 rpm) fue notablemente mayor que a 3, 4 ó 6 rad/s (30, 37 ó 60 rpm) a tiempo de adición de DEAIE de 10 minutos. Como se muestra por los ejemplos anteriores, es posible adaptar la respuesta de índice de flujo de catalizadores de óxido de cromo a base de 957HS activado reducido por DEAIE a escala piloto por variación del tiempo de adición de DEAIE y la velocidad de agitación.

Ejemplos 11 a 15

En los Ejemplos 11 a 15, se prepararon catalizadores a base de óxido de cromo reducido con DEAIE en una escala de planta usando soporte 957HS activado como se describió anteriormente y se ensayaron después en cuanto a la respuesta del índice de flujo en un reactor de polimerización en suspensión de laboratorio. Las condiciones de preparación del catalizador usadas se indican en la Tabla 1 (velocidad de agitación durante la adición de DEAIE y reacción, relación de DEAIE/Cr y tiempo de alimentación de DEAIE). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y en la Figura 2.

La Figura 2 muestra que los catalizadores reducidos en planta de los Ejemplos 12 y 14 con DEAIE añadido durante 40 minutos presentan aproximadamente dos veces mayor de una respuesta del índice de flujo medida comparado con los catalizadores de los Ejemplos 11, 13 y 15 con DEAIE añadido durante 10 minutos. Estos catalizadores se prepararon todos a 4 rad/s (37 rpm) y tienen el mismo intervalo de relaciones de DEAIE/Cr. Como se muestra en los Ejemplos, es posible adaptar la respuesta del índice de flujo de catalizadores de óxido de cromo a base de 957HS activados reducidos con DEAIE a escala de planta variando el tiempo de adición de DEAIE.

Ejemplos 16 a 19

En los Ejemplos 16 a 19, se prepararon catalizadores a base de óxido de cromo reducido con DEAIE en una escala piloto usando soporte C35300MS activado como se describió anteriormente y se ensayaron después en cuanto a la respuesta del índice de flujo en un reactor de polimerización en suspensión de laboratorio. Las condiciones de preparación del catalizador usadas se indican en la Tabla 1 (velocidad de agitación durante la adición de DEAIE y reacción, relación de DEAIE/Cr y tiempo de alimentación de DEAIE). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1 y en la Figura 3.

Los resultados muestran que a una velocidad de agitación determinada y dentro de un intervalo estrecho de relación molar de DEAIE/Cr, la respuesta de índice de flujo medida aumentó con el aumento del tiempo de adición de DEAIE. Los Ejemplos 16 a 18 muestran que a medida que aumentaba el tiempo de adición de DEAIE de 10 minutos a 40 minutos a 80 minutos a 3 rad/s (37 rpm), la respuesta de índice de flujo medida aumentaba significativamente de 39 a 67 a 96 g/ 10 minutos. El Ejemplo 19 muestra que la respuesta de índice de flujo medida a 14 rad/s (130 rpm) incluso a tiempo de adición de DEAIE de 5 minutos fue notablemente mayor que a 3 rad/s (37 rpm) a tiempo de adición de DEAIE de 10 minutos. Como se muestra en los ejemplos, es posible adaptar la respuesta de índice de flujo de catalizadores de óxido de cromo a base de C35300MS activado reducido con DEAIE a escala piloto por variación del tiempo de adición de DEAIE y la velocidad de agitación.

TABLA 1. Condiciones de preparación del catalizador y resultados de la polimerización para los Ejemplos 1-19.

Ejemplo	Material de soporte	Escala de preparación de catalizador	Velocidad de agitación [rad/s (rpm)]	Relación Molar de DEAIE/Cr	Tiempo de adición de DEAIE (min)	Respuesta del índice de flujo medida (g/10 min)	Densidad del polímero (g/cc)	Actividad del catalizador (g de PE/ g de cat/1 h)
1	957HS	Piloto	3 (30)	5,15	80	131	0,9595	1.665
2	957HS	Piloto	3 (30)	4,97	40	89	0,9559	1.606
3	957HS	Piloto	3 (30)	4,94	10	48	0,9552	1.823
4	957HS	Piloto	4 (37)	5,26	80	147	0,9607	1.734
5	957HS	Piloto	4 (37)	5,27	80	140	0,9602	1.909
6	957HS	Piloto	4 (37)	4,84	40	108	0,9585	1.682
7	957HS	Piloto	4 (37)	5,16	10	50	0,9537	1.650
8	957HS	Piloto	6 (60)	5,24	40	104	0,9577	1.619
9	957HS	Piloto	6 (60)	5,34	10	32	0,9515	1.653
10	957HS	Piloto	14 (130)	5,18	10	157	0,9588	1.846
11	957HS	Planta	4 (37)	3,41	10	57	0,9530	1.994
12	957HS	Planta	4 (37)	3,80	40	121	0,9574	1.798
13	957HS	Planta	4 (37)	3,86	10	60	0,9547	2.244
14	957HS	Planta	4 (37)	4,86	40	134	0,9585	1.660
15	957HS	Planta	4 (37)	4,62	10	65	0,9570	1.857
16	C35300MS	Piloto	4 (37)	4,37	80	96	0,9587	1.525
17	C35300MS	Piloto	4 (37)	4,58	40	67	0,9570	1.513
18	C35300MS	Piloto	4 (37)	4,63	10	39	0,9540	1.565
19	C35300MS	Piloto	14 (130)	4,56	5	98	0,9600	1.405

Ejemplos 20 a 30

En los Ejemplos 20 a 30, se prepararon los catalizadores a base de óxido de cromo reducidos con DEAIE tanto en escala piloto como escala de planta usando soporte 957HS activado y soporte C35300MS activado como se describió anteriormente y se ensayaron después respecto a la respuesta del índice de flujo en un reactor de lecho fluidizado a escala piloto. Las condiciones de preparación del catalizador usadas se indican en las Tablas 2A, 2B y 2C (4 rad/s (37 rpm) de velocidad de agitación durante la adición de DEAIE y reacción, relación de DEAIE/Cr y tiempo de adición de DEAIE). Los resultados de la polimerización se muestran en las Tablas 2A, 2B y 2C. El reactor funcionó bien sin casos de aglomeración de resina o interrupción del procedimiento de polimerización.

Los resultados en la Tabla 2A muestran que a una velocidad de agitación determinada, para los catalizadores con relaciones molares de DEAIE/Cr similares, la respuesta del índice de flujo medida aumenta al aumentar el tiempo de adición de DEAIE. En los Ejemplos 20 y 21, los dos ensayos se realizaron a idénticas temperaturas de reactor de 101,7°C y también se mantuvieron constantes otras condiciones de polimerización. Los Ejemplos 20 y 21 muestran que a medida que se aumentaba el tiempo de adición de DEAIE de 10 minutos a 40 minutos a 4 rad/s (37 rpm) para catalizador 957HS activado, reducido, piloto, la respuesta del índice de flujo medida aumentaba 69% de 7,2 a 12,2 g/10 minutos. En los Ejemplos 22 y 23, los dos ensayos se realizaron a idénticas temperaturas del reactor de 104,0°C y también se mantuvieron constantes otras condiciones de polimerización. Los Ejemplos 22 y 23 muestran que a medida que se aumentaba el tiempo de adición de DEAIE de 10 minutos a 40 minutos a 4 rad/s (37 rpm) para catalizador C35300MS activado, reducido, piloto, la respuesta del índice de flujo medida aumentaba 62% de 7,6 a 12,3 g/10 minutos.

En los Ejemplos 24 a 30, se proporcionan tres series de ejemplos que son de una naturaleza diferente que los Ejemplos 20 a 23. Los resultados de la polimerización se muestran en las Tablas 2B y 2C. En cada serie, la temperatura del reactor de polimerización y las relaciones molares de la fase gaseosa de hexeno a etileno se variaron para estos catalizadores con diferentes respuestas de índice de flujo para preparar la misma densidad de polímero y aproximadamente el mismo índice de flujo. Se mantuvieron constantes otras condiciones de polimerización en cada serie. La menor temperatura del reactor conduce de manera consistente a índice de flujo menor e índice de masa fundida menor para un catalizador de cromo reducido con DEAIE determinado. Por comparación de cuanto se había tenido que ajustar la temperatura del reactor para cada catalizador para preparar el mismo polímero, se puede observar cuanto de diferente era la respuesta del índice de flujo del catalizador.

Los Ejemplos 24, 25 y 26 muestran que, a medida que se aumentaba el tiempo de adición de DEAIE de 10 a 40 a 80 minutos a 4 rad/s (37 rpm) para catalizador 957HS activado, reducido, de planta, la temperatura del reactor se tuvo que disminuir de 106,3 a 101 a 95,6°C para preparar el mismo índice de flujo y densidad del polímero. Así, la respuesta del índice de flujo medida aumentó significativamente con el tiempo de adición de DEAIE.

Para un producto diferente, los Ejemplos 27 y 28 muestran que, a medida que se aumentaba el tiempo de adición de DEAIE de 40 a 80 minutos a 4 rad/s (37 rpm) para catalizador 957HS activado, reducido, de planta, la temperatura del reactor se tuvo que disminuir de 111 a 105°C para preparar el mismo índice de flujo y densidad del polímero. Como se mostró anteriormente, es posible adaptar la respuesta del índice de flujo de catalizadores de óxido de cromo a base de 957HS activado, reducidos con DEAIE, a escala de planta, variando el tiempo de adición de DEAIE.

Los Ejemplos 29 a 30 muestran que, a medida que se aumentaba el tiempo de adición de DEAIE de 10 minutos a 40 minutos a 4 rad/s (37 rpm) para catalizador C35300MS activado reducido de planta, la respuesta del índice de flujo medida aumentaba significativamente. Sorprendentemente, el índice de flujo de 8,69 g/10 minutos fue mayor con catalizador preparado a tiempo de adición de DEAIE de 40 minutos comparado con 6,71 g/10 minutos con catalizador preparado al tiempo de adición de DEAIE de 10 minutos, aunque se esperaba que el índice de flujo disminuyera junto con una disminución de 10°C en la temperatura del reactor. Como se muestra en estos ejemplos, es posible adaptar la respuesta del índice de flujo de catalizadores de óxido de cromo a base de C35300MS activados, reducidos con DEAIE a escala de planta variando el tiempo de adición de DEAIE.

Tabla 2A. Información del catalizador, condiciones de reacción y propiedades de la resina del tambor promedio para los Ejemplos 20-23.

EJEMPLO	20	21	22	23
Info catalizador:				
Del Ejemplo Número	7	6	18	17
Escala Reducida	Piloto	Piloto	Piloto	Piloto
Tipo de soporte	957HS	957HS	C35300MS	C35300MS

ES 2 568 043 T3

Info catalizador:				
Cr, % en peso	0,523	0,505	0,809	0,810
Relación molar de DEAIE/Cr	5,16	4,84	4,63	4,58
Tiempo de adición de DEAIE (min)	10	40	10	40
Velocidad de agitación [rad/s (rpm)]	4 (37)	4 (37)	4 (37)	4 (37)
Condiciones de reacción:				
Temperatura del lecho (°C)	101,7	101,7	104,0	104,0
Presión del reactor [kPa (psia)]	2.473 (360)	2.466 (359)	2.473 (360)	2.473 (360)
Presión parcial de C2H4 [kPa (psia)]	1.374 (200)	1.374 (200)	1.374 (200)	1.374 (200)
Relación H2/C2H4 (molar)	0,050	0,050	0,050	0,050
Relación C6H12/C2H4 (molar)	0,0063	0,0063	0,00362	0,00380
Relación O2/C2H4 (ppbv)	20	20	100	100
Tasa de producción [kg/h (lb/h)]	33 (72,5)	33 (72,7)	29 (64,5)	25 (55,8)
Peso del lecho [kg (lb)]	69 (152)	67 (149)	57 (125)	54 (120)
Densidad volumétrica del fluido [kg/m3 (lb/pie3)]	324 (20,2)	304 (19)	229 (14,3)	240 (15)
Altura del lecho promedio [cm (pie)]	250 (8,2)	259 (8,5)	290 (9,5)	268 (8,8)
Tiempo de Permanencia (h)	2,1	2	1,9	2,2
R. E. [kg/h/m3 (lb/h/pie3)]	150 (9,4)	146 (9,1)	115 (7,2)	109 (6,8)
Propiedades de la resina del tambor promedio:				
IM (I2) (dg/min)	0,041	0,085	0,078	0,127
IF (I21) (dg/min)	7,2	12,2	7,6	12,3
CMF (I21/I2)	180	144	98,9	97,5
EJEMPLO	20	21	22	23
Densidad (g/cc)	0,9485	0,9511	0,9499	0,9532
Densidad Volumétrica Depositada [g/cc (lb/pie3)]	28,8	27,8	20,4	22,2
Cr, ppmp	0,79	0,79	1,87	1,66
Productividad del catalizador [g/g (lb/lb)]	6.642	6.414	4.497	5.060
Tamaño promedio de partícula [cm (pulg)]	0,095 (0,0373)	0,077 (0,0302)	0,098 (0,0387)	0,092 (0,0362)

ES 2 568 043 T3

Tabla 2B. Información del catalizador, condiciones de reacción y propiedades de la resina del tambor promedio para los Ejemplos 24-28.

EJEMPLO	24	25	26	27	28
Info catalizador:					
Del Ejemplo Número	13	11	-----	-----	-----
Escala Reducida	Planta	Planta	Planta	Planta	Planta
Tipo de soporte	957HS	957HS	957HS	957HS	957HS
Cr, % en peso	0,515	0,518	0,492	0,499	0,506
Relación molar de DEAIE/Cr	3,86	3,80	3,97	5,31	5,01
Tiempo de adición de DEAIE (min)	10	40	80	40	80
Velocidad de agitación [rad/s (rpm)]	4 (37)	4 (37)	4 (37)	4 (37)	4 (37)
Condiciones de reacción:					
Temperatura del lecho (°C)	106,3	101,0	95,6	111,0	105,0
Presión del reactor [kPa (psia)]	2.473 (360)	2.473 (360,0)	2.480 (361,0)	2.473 (360,0)	2.473 (360,0)
Presión parcial de C ₂ H ₄ [kPa (psia)]	1.374 (200)	1.374 (200)	1.374 (200)	1.374 (200)	1.374 (200)
Relación H ₂ /C ₂ H ₄ (molar)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
Relación C ₆ H ₁₂ /C ₂ H ₄ (molar)	0,00571	0,00902	0,01201	0,00282	0,00432
Relación O ₂ /C ₂ H ₄ (ppbv)	20	20	20	20	20
Tasa de producción [kg/h (lb/h)]	36 (79,3)	28 (62,7)	27 (60,2)	19 (42,4)	21 (46,0)
Peso del lecho [kg (lb)]	69 (153)	67 (147)	67 (147)	57 (125)	59 (131)
Densidad volumétrica del fluido [kg/m ³ (lb/pe ³)]	299 (18,7)	296 (18,5)	306 (19,1)	267 (16,7)	280 (17,5)
Altura del lecho promedio [cm (pie)]	274 (9,0)	265 (8,7)	256 (8,4)	250 (8,2)	250 (8,2)
Tiempo de Permanencia (h)	1,93	2,35	2,45	2,97	2,86
R. E. [kg/h/m ³ (lb/h/pe ³)]	151 (9,4)	122 (7,6)	122 (7,6)	88 (5,5)	94 (5,9)
Propiedades de la resina del tambor promedio:					
IM (I ₂) (dg/min)	0,093	0,072	0,052	0,36	0,28
IF (I ₂₁) (dg/min)	11,0	10,2	10,3	28,7	28,0
CMF (I ₂₁ /I ₂)	120	142	191	80,9	100

ES 2 568 043 T3

EJEMPLO	24	25	26	27	28
Info catalizador:					
Densidad (g/cc)	0,9485	0,9476	0,9487	0,9553	0,9562
Propiedades de la resina del tambor promedio:					
Densidad Volumétrica Depositada [g/cc (lb/pie ³)]	448 (28,0)	455 (28,4)	464 (29,0)	437 (27,3)	453 (28,3)
Cr, ppm	0,78	0,71	0,69	0,89	0,90
Productividad del catalizador [g/g (lb/lb)]	6.619	7.316	7.133	5.658	5.631
Tamaño promedio de partícula [cm (pulg)]	0,082 (0,0325)	0,065 (0,0255)	0,065 (0,0257)	0,055 (0,0216)	0,057 (0,0223)

Tabla 2C: Información del catalizador, condiciones de reacción y propiedades de la resina del tambor promedio para los Ejemplos 29-30.

EJEMPLO	29	30
Info catalizador:		
Del Ejemplo Número	-----	-----
Escala Reducida	Planta	Planta
Tipo de soporte	C35300MS	C35300MS
Cr, % en peso	0,862	0,889
Relación molar de DEAIE/Cr	3,99	4,21
Tiempo de adición de DEAIE (min)	10	40
Velocidad de agitación [rad/s (rpm)]	4 (37)	4 (37)
Condiciones de reacción:		
Temperatura del lecho (°C)	102	92
Presión del reactor [kPa (psia)]	2.473 (360)	2.480 (361)
Presión parcial de C ₂ H ₄ [kPa (psia)]	1.374 (200)	1.374 (200)
Relación H ₂ /C ₂ H ₄ (molar)	0,058	0,065
Relación C ₆ H ₁₂ /C ₂ H ₄ (molar)	0,00899	0,01719
Relación O ₂ /C ₂ H ₄ (ppbv)	20	20
Tasa de producción [kg/h (lb/h)]	30 (65,3)	31 (67,6)
Peso del lecho [kg (lb)]	71 (157)	67 (147)

EJEMPLO	29	30
Info catalizador:		
Densidad volumétrica del fluido [kg/m ³ (lb/pe ³)]	298 (18,6)	304 (19)
Condiciones de reacción:		
Altura del lecho promedio [cm (pie)]	271 (8,9)	250 (8,2)
Tiempo de Permanencia (h)	2,41	2,19
R. E. [kg/h/m ³ (lb/h/ pie ³)]	125 (7,8)	141 (8,8)
Propiedades de la resina del tambor promedio:		
IM (I2) (dg/min)	0,06	
IF (I21) (dg/min)	6,71	8,69
CMF (I21/I2)	113	
Densidad (g/cc)	0,9450	0,9457
Densidad Volumétrica Depositada [g/cc (lb/pe ³)]	416 (26,0)	442 (27,6)
Cr, ppm	1,48	1,9
Productividad del catalizador [g/g (lb/lb)]	5.836	4.683
Tamaño promedio de partícula [cm (pulg)]	0,106 (0,0419)	0,081 (0,032)

Ejemplos 31 a 34

En los Ejemplos 31 a 34, se prepararon catalizadores a base de cromato de bis(trifenilsililo) reducido con DEAIE en una escala piloto usando soporte de sílice 955 deshidratada como se describió anteriormente y se ensayaron después en cuanto a la respuesta del índice de flujo en un reactor de polimerización en suspensión de laboratorio.

5 Las condiciones de preparación del catalizador usadas se indican en la Tabla 3 (velocidad de agitación durante la adición de DEAIE y reacción, relación de DEAIE/Cr y tiempo de alimentación de DEAIE). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3 y en la Figura 4.

Tabla 3. Condiciones de preparación del catalizador y resultados de la polimerización para los Ejemplos 30-34.

Ejemplo	31	32	33	34
Material de soporte	SiCr / 955	SiCr / 955	SiCr / 955	SiCr / 955
Escala de preparación de catalizador	Piloto	Piloto	Piloto	Piloto
Velocidad de agitación [rad/s (rpm)]	4 (37)	4 (37)	14 (130)	14 (130)
Relación Molar de DEAIE/Cr	5,73	5,73	4,53	5,91
Tiempo de adición de DEAIE (minutos)	3	3	3	5

Ejemplo	31	32	33	34
Respuesta del índice de flujo medida (g/10 min)	62	70	213	234
Densidad del polímero (g/cc)	0,9554	0,9566	0,9610	0,9622
Actividad del catalizador (g de PE/ g de cat/1 h)	385	398	780	789

La Figura 4 muestra que los catalizadores reducidos piloto de los Ejemplos 33 y 34 con DEAIE añadido durante 3-5 minutos a 14 rad/s (130 rpm) presentan aproximadamente tres veces más de una respuesta del índice de flujo medida comparado con los catalizadores de los Ejemplos 31 y 32 con DEAIE añadido durante 3 minutos a 4 rad/s (37 rpm), a pesar de que estos catalizadores presentan relaciones de DEAIE/Cr comparables. Como se muestra en estos ejemplos, es posible adaptar la respuesta de índice de flujo de catalizadores de cromato de sililo 955-soportados reducidos con DEAIE a escala piloto por variación de la velocidad de agitación durante la adición de DEAIE y reacción.

Estos ejemplos ilustran, entre otras cosas, para catalizadores de óxido de cromo reducidos y catalizadores de cromato de sililo reducidos el efecto sorprendente sobre la respuesta del índice de flujo de usar diferentes tiempos de adición de agente reductor y diferentes velocidades de agitación en tanto un procedimiento de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado como en un procedimiento de polimerización en suspensión, para copolímeros de polietileno, que incluían unidades etileno así como otras unidades monoméricas. Estos efectos sorprendentemente fuertes se pueden utilizar para adaptar la respuesta del índice de flujo de un catalizador de manera que se preparen polímeros fijados como objetivo con índices de flujo altos, medios o bajos en una variedad de condiciones de polimerización.

Como se describió anteriormente y se ilustra en los Ejemplos, la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo se puede adaptar poniendo en contacto el catalizador a base de cromo con un agente reductor alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un periodo de tiempo seleccionado y opcionalmente a una velocidad de agitación seleccionada. El uso de las composiciones catalíticas a base de cromo descritas en la presente memoria, en las que los catalizadores presentan una respuesta de índice de flujo adaptada o seleccionada, proporciona una capacidad para flexibilidad del procedimiento de polimerización, que presenta aplicación significativa comercial en la polimerización de poliolefinas.

Además, las realizaciones de la presente divulgación proporcionan un procedimiento para producir composiciones de catalizador a base de cromo con una respuesta del índice de flujo seleccionada. Otras realizaciones más proporcionan un procedimiento para producir poliolefinas que comprende formar una composición de catalizador a base de cromo con una respuesta del índice de flujo seleccionada, como se describe en la presente memoria, y poner en contacto la composición de catalizador a base de cromo con olefinas en condiciones de polimerización.

Ventajosamente, las realizaciones divulgadas en la presente memoria proporcionan un método para adaptar la respuesta del índice de flujo de los catalizadores a base de cromo. La capacidad para seleccionar la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo permite ventajosamente además que se produzca un número mayor de productos de polimerización con catalizadores a base de cromo que el que fue posible previamente. Adicionalmente, los catalizadores a base de cromo que presentan una respuesta del índice de flujo baja o moderada permiten ventajosamente que se fabriquen productos de índice de flujo menor con catalizadores a base de cromo a temperaturas del reactor significativamente mayores, donde es más eficaz el enfriamiento y se pueden conseguir tasas de producción mayores. Como otra ventaja, los catalizadores a base de cromo que presentan una respuesta de índice de flujo seleccionada dan como resultado tasas de alimentación de hidrógeno menores al reactor. Como otra ventaja más, la mayor flexibilidad para los catalizadores a base de cromo para producir polímeros de índices de flujo variables permite transiciones de grado mejoradas.

Las expresiones, a menos que se especifique de otro modo, "consiste esencialmente en" y " que consiste esencialmente en" no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, se mencione o no de manera específica en esta memoria descriptiva, siempre que dichas etapas, elementos o materiales no afecten a las características básicas y novedosas de la invención. Adicionalmente, no excluyen impurezas y desviaciones normalmente asociadas a los elementos y materiales usados.

Por brevedad, sólo se divulgan en la presente memoria algunos intervalos de manera explícita. Sin embargo, los intervalos de cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier límite superior para citar un intervalo no citado de manera explícita, así como los intervalos de cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier otro límite inferior para citar un intervalo no citado de manera explícita, de la misma manera, los intervalos de cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para citar un intervalo no citado de manera explícita. Adicionalmente, dentro de un intervalo incluye cada punto o valor individual entre sus puntos extremos aunque no se cite de manera explícita. Así, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o

superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para citar un intervalo no citado de manera explícita.

- 5 Todos los documentos de prioridad se incorporan completamente en la presente memoria como referencia para todas las jurisdicciones en las que se permite dicha incorporación y en la extensión de que dicha divulgación sea consistente con la descripción de la presente invención. Además, todo los documentos y las referencias citadas en la presente memoria, incluyendo los procedimientos de ensayo, publicaciones, patentes, artículos de revistas, etcétera, se incorporan completamente en la presente memoria como referencia para todas las jurisdicciones en las que se permita dicha incorporación y en la extensión en que dicha divulgación sea consistente con la descripción de la presente invención.
- 10 Aunque la invención se ha descrito con respecto a una serie de realizaciones y ejemplos, los expertos en la materia, con beneficio de esta divulgación, apreciarán que se pueden prever otras realizaciones que no se aparten del alcance y el espíritu de la invención como se divulga en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una composición de catalizador para uso en la polimerización de olefinas, comprendiendo el procedimiento simultáneamente:
- 5 poner en contacto un catalizador a base de cromo soportado con un agente reductor alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un periodo de tiempo de adición seleccionada, en el que el periodo de tiempo de adición seleccionada está dentro del intervalo de desde aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 500 minutos y
- 10 agitar el catalizador a base de cromo a una velocidad de agitación seleccionada en el intervalo de 0,5 (5) a 21 rad/s (200 rpm) durante un tiempo de reacción seleccionada, en el que el tiempo de reacción seleccionada está en el intervalo de desde aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 240 minutos;
- 15 para producir una composición de catalizador con una respuesta del índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado, caracterizado por que la tasa de alimentación seleccionada, el tiempo de adición seleccionada y la velocidad de agitación seleccionada se seleccionan para controlar la respuesta del índice de flujo de la composición de catalizador a dentro del intervalo seleccionado y en el que, cuando la velocidad de agitación seleccionada es menor que aproximadamente 7 rad/s (70 rpm), se consigue una respuesta del índice de flujo mayor cuando aumenta el periodo de tiempo seleccionado para añadir el agente reductor.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tiempo de reacción seleccionada está en el intervalo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 180 minutos.
- 20 3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador a base de cromo soportado comprende un catalizador de óxido de cromo soportado.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, que comprende además activar al menos uno de un acetilacetato crómico soportado, haluro crómico, nitrato crómico, acetato crómico, sulfato crómico, cromato de amonio y dicromato de amonio por calentamiento a una temperatura que oscila de aproximadamente 300°C a aproximadamente 900°C en condiciones de oxidación para formar el catalizador de óxido de cromo soportado.
- 25 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el catalizador a base de cromo soportado comprende un catalizador de cromato de sililo soportado.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, que comprende además:
- calcinar un soporte de sílice a una temperatura que oscila de aproximadamente 400°C a aproximadamente 850°C y
- 30 poner en contacto un compuesto de cromato de sililo con el soporte de sílice calcinada para formar el catalizador de cromato de sililo soportado.
7. El procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, en el que el compuesto de cromato de sililo comprende al menos uno de un cromato de bis-trietilsililo, un cromato de bis-tributilsililo, un cromato de bis-triisopentilsililo, un cromato de bis-tri-2-etilhexilsililo, un cromato de bis-tridecilsililo, un cromato de bis-tri(tetradecil)sililo, un cromato de bis-tribencilsililo, un cromato de bis-trifeniletilsililo, un cromato de bis-trifenilsililo, un cromato de bis-tritolilsililo, un cromato de bis-trixililsililo, un cromato de bis-trinaftilsililo, un cromato de bis-trietilfenilsililo, un cromato de bis-trimetilnaftilsililo, un poli(cromato de difenilsililo) y un poli(cromato de dietilsililo).
- 35 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente reductor comprende al menos uno de un alquilaluminio y un alcóxido de alquilaluminio.
- 40 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el alcóxido de alquilaluminio comprende al menos uno de: metóxido de dietilaluminio, etóxido de dietilaluminio, propóxido de dietilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de di-isopropilaluminio, etóxido de di-isobutilaluminio, etóxido de metil etilaluminio y mezclas de los mismos.
- 45 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la agitación se lleva a cabo con al menos uno de: un agitador de cintas helicoidales, un agitador cónico o una combinación de un agitador de cintas helicoidales o un agitador cónico con un impulsor.
11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1- 10, en el que la velocidad de agitación seleccionada es menor que 7 rad/s (70 rpm) y el tiempo de adición seleccionada es menor que 20 minutos.
12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1- 10, en el que la velocidad de agitación seleccionada es menor que 7 rad/s (70 rpm) y el tiempo de adición seleccionada es mayor que 20 minutos.
- 50 13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la velocidad de agitación seleccionada es mayor que 7 rad/s (70 rpm) y el tiempo de adición seleccionada es mayor que 20 minutos.

14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que la composición de catalizador resultante presenta una relación molar de agente reductor a cromo que oscila de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8.
- 5 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el que el catalizador a base de cromo soportado comprende un soporte que contiene sílice seleccionado del grupo que consiste en sílice con: (a) un volumen de poro de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8 cm³/g y una superficie específica de aproximadamente 245 a aproximadamente 375 m²/g, (b) un volumen de poro de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 3,7 cm³/g y una superficie específica de aproximadamente 410 a aproximadamente 620 m²/g y
- 10 (c) un volumen de poro de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,4 cm³/g y una superficie específica de aproximadamente 390 a aproximadamente 590 m²/g.
16. El procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en el que el procedimiento comprende además:
- activar un compuesto de acetato de cromo soportado por calentamiento a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 500°C a aproximadamente 850°C en condiciones oxidantes para producir el catalizador de óxido de cromo.
- 15 17. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el procedimiento comprende además:
- calcinar un soporte de sílice a una temperatura de aproximadamente 600°C y
- poner en contacto un compuesto de cromato de bis(trifenilsililo) con la sílice calcinada para formar el catalizador de cromato de sililo soportado.
18. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que el periodo de tiempo de adición seleccionado está en el
- 20 intervalo de 0,5 a 10 minutos.
19. Una composición de catalizador producida por el procedimiento según cualquier reivindicación precedente.
20. Un procedimiento para producir una poliolefina, comprendiendo el procedimiento:
- poner en contacto la composición de catalizador según la reivindicación 19 con olefinas en condiciones de polimerización.
- 25 21. El procedimiento según la reivindicación 20, en el que la puesta en contacto de la composición de catalizador con olefinas tiene lugar en un reactor de polimerización en fase gaseosa.
22. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 ó 21, en el que las olefinas comprenden al menos uno de: etileno, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.
- 30 23. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, en el que la poliolefina es un polímero a base de etileno que tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,915 a aproximadamente 0,965 g/cc.
24. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, en el que el reactor opera en modo de condensación.

FIGURA 1.
 Polimerizaciones Lab con Cr 957HS Reducido Escala Piloto sobre Sílice

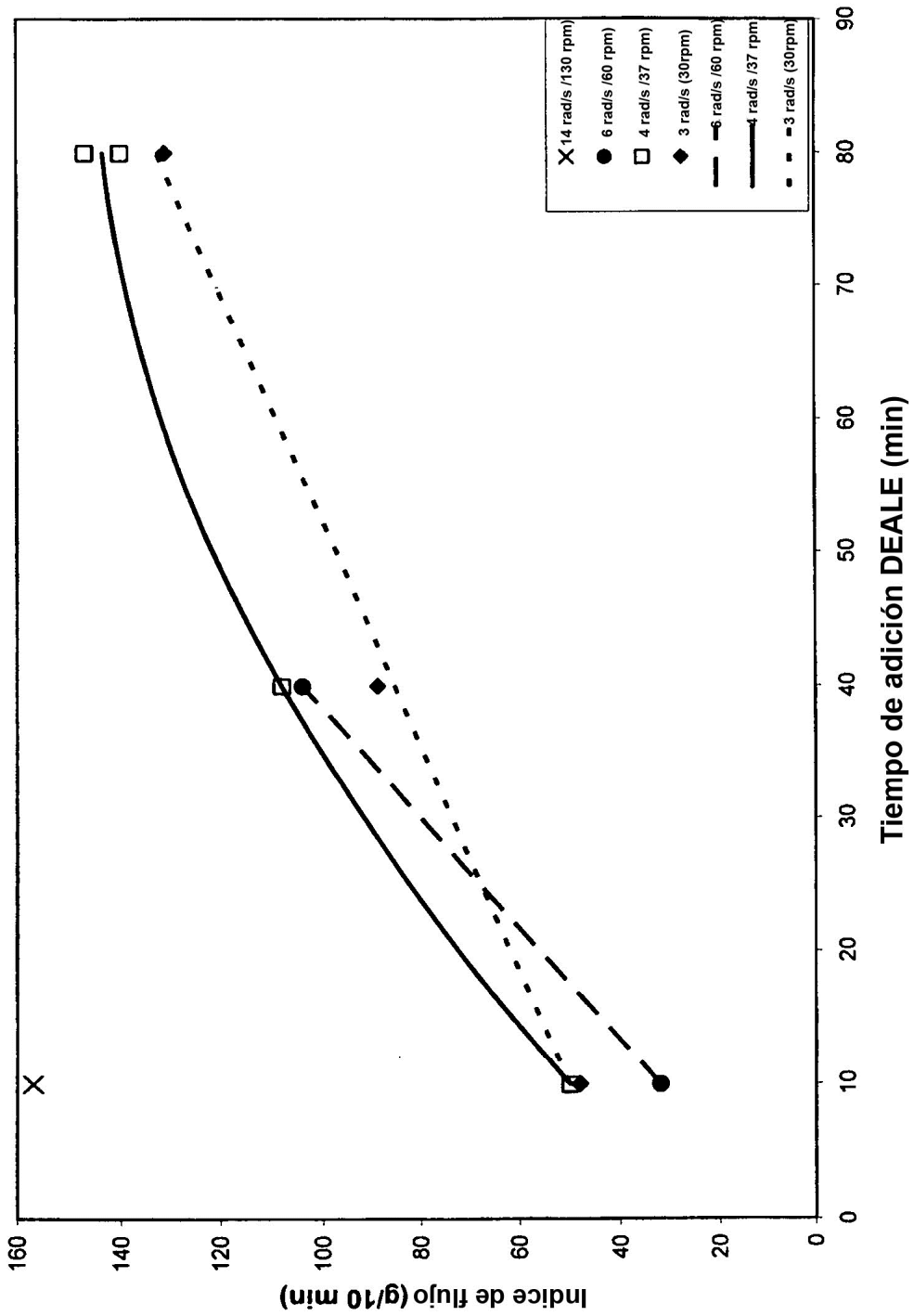


FIGURA 2.
Polimerización Lab con Cr 957HS Reducido Escala Planta sobre Sílice.

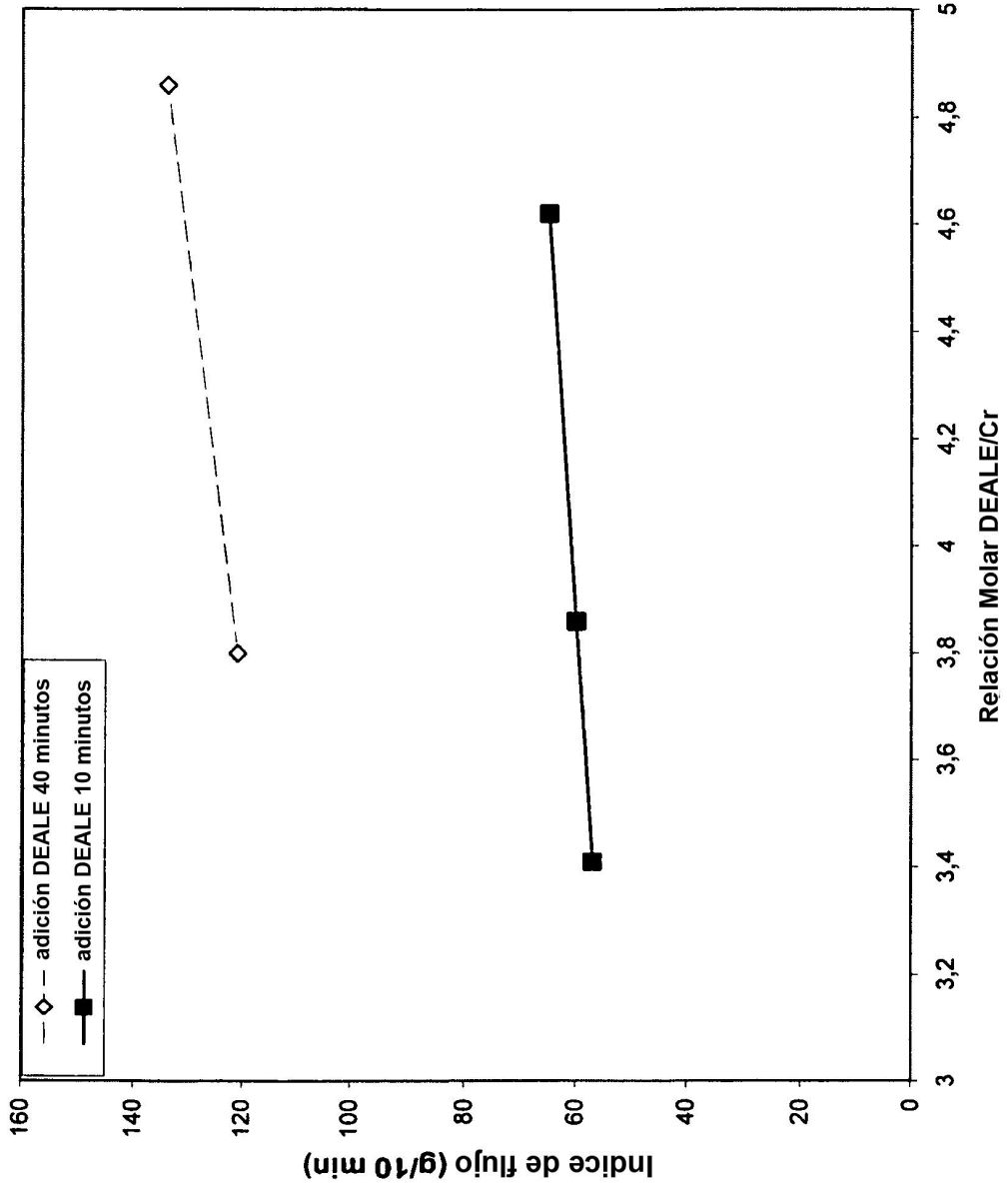


FIGURA 3.
Polimerizaciones Lab con Cr C35300MS Reducido Escala Piloto sobre Sílice.

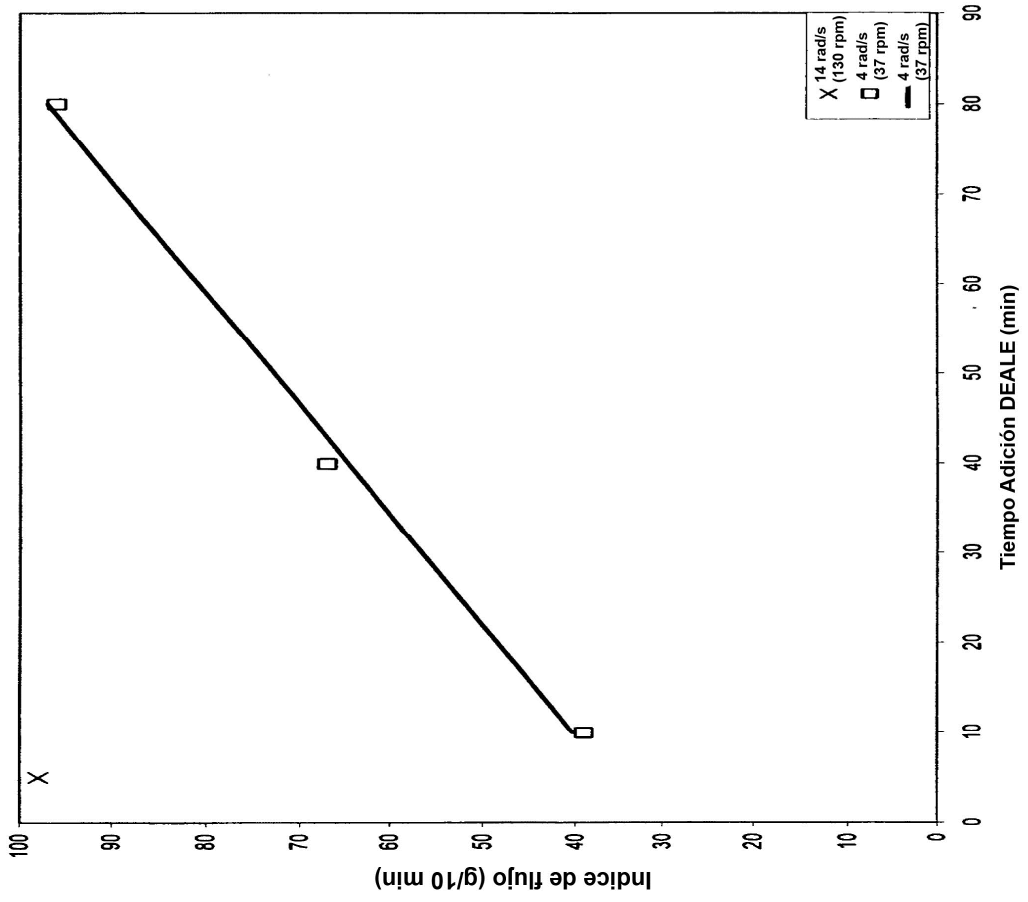


FIGURA 4
Polimerizaciones Lab con Cromato de Sililo Reducido Escala Piloto sobre Sílice.

