

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 938**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 4/69** (2006.01)

**C08F 4/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2008 E 08869028 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2231722**

54 Título: **Catalizador de activación rápida**

30 Prioridad:

**21.12.2007 US 963530**

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

**13.06.2016**

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP  
(100.0%)  
10001 SIX PINES DRIVE  
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**NEIL, GEORGE;  
BENHAM, ELIZABETH, A.;  
CYMBALUK, TED, H. y  
MCDANIEL, MAX, P.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 573 938 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Catalizador de activación rápida

### Campo de la invención

5 La presente descripción se refiere, en general, a catalizadores que comprenden cromo y un soporte, y a procedimientos para preparar y activar los mismos.

### Antecedentes de la invención

10 Los catalizadores de cromo soportados se usan para la polimerización de polímeros olefínicos. Los fabricantes de catalizadores preparan tales catalizadores poniendo el cromo sobre un soporte tal como sílice o sílice-titania. El soporte ayuda a estabilizar la actividad del cromo y permite que el catalizador se transporte en una forma inactiva al comprador. Una vez que el catalizador llega a un sitio de fabricación de polímeros, este se activa para el uso en el procedimiento de polimerización. La activación de estos catalizadores emplea usualmente equipos grandes y caros, que se usan para tratar térmicamente las composiciones inactivas a altas temperaturas durante periodos de tiempo extensos.

15 Las capacidades de producción de los fabricantes de polímeros están limitadas por varios factores, uno de los cuales es el tiempo requerido para la activación del catalizador. Cualquier mejora en el tiempo requerido para la activación del catalizador y/o la cantidad de catalizador que puede ser activado en cualquier tiempo puede mejorar la eficacia del procedimiento de fabricación global del polímero. Por tanto, hay una creciente necesidad de desarrollar procedimientos de activación de catalizadores mejorados.

20 La solicitud de patente internacional WO 93/11173 desvela un catalizador de polimerización de olefinas que comprende cromo y titanio soportados en sílice.

La patente de Estados Unidos 3.629.216 describe un procedimiento para la polimerización de olefinas y un catalizador que comprende un primer y segundo componente definidos.

La patente europea EP 0 170 892 desvela un co-gel de sílice-titania a partir de hidrólisis de dos etapas.

25 La patente europea EP 0 352 715 describe óxidos inorgánicos porosos envejecidos dos veces, catalizadores y procedimientos de polimerización.

El documento US 2005/0255987 desvela procedimientos para activar catalizadores de cromo para procedimientos de polimerización que disminuyen la cantidad de tiempo requerido para la activación y aumentan la actividad del catalizador.

30 La patente de Estados Unidos 5.599.887 describe composiciones catalíticas de cromo y procedimientos de polimerización de etileno con las mismas.

### Sumario de la invención

La materia objeto de la invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

### Breve descripción de los dibujos

35 Para un entendimiento más completo de esta descripción, se hace referencia ahora a la siguiente descripción breve, tomada junto con los dibujos adjuntos y la descripción detallada, en donde los números de referencia similares representan partes similares.

La Figura 1 es un diagrama de flujo de un procedimiento de preparación de un catalizador.

La Figura 2 es una representación gráfica del índice de fusión en función de la productividad a diversas cantidades de catalizador para las muestras del Ejemplo 1.

40 La Figura 3 es una representación gráfica de la relación HLMI/MI en función del índice de fusión a diversas cantidades de catalizador para las muestras del Ejemplo 1.

La Figura 4 es una representación gráfica del índice de fusión en función de la productividad a diversos tiempos de mantenimiento para las muestras del Ejemplo 2.

45 La Figura 5 es una representación gráfica de la relación HLMI/MI en función del índice de fusión a diversos tiempos de mantenimiento para las muestras del Ejemplo 2.

### Descripción detallada

50 En lo sucesivo, las composiciones catalíticas preparadas por las metodologías descritas en el presente documento y activadas posteriormente se denominan composiciones catalíticas activadas rápidamente (RACCs, por sus siglas en inglés). Los diversos componentes catalíticos y los procedimientos de preparación y activación de los mismos se describen en más detalle en el presente documento.

Las RACC comprenden un soporte de sílice. El soporte puede comprender además otros ingredientes que no afecten de manera adversa a la RACC, tales como alúmina, aluminofosfatos, boria, magnesia, toria, circonia, ceria, arcilla, zeolitas o combinaciones de los mismos.

5 En una realización, el soporte comprende sílice. Los soportes de sílice se pueden preparar usando cualquier medio adecuado. Por ejemplo, el soporte de sílice se puede preparar poniendo en contacto una solución acuosa de un silicato de metal alcalino con un ácido para formar un hidrogel de sílice.

En una realización alternativa, el soporte comprende sílice-titania. El soporte de sílice-titania se puede preparar usando cualquier procedimiento adecuado, tal como co-gelificación, co-precipitación heterogénea e impregnación superficial de sílice con un compuesto que contiene titanio tal como  $TiCl_3$  o  $TiCl_4$ .

10 El soporte (por ejemplo, sílice o sílice titania) puede estar presente en una cantidad igual a o mayor que 90 por ciento (%) en peso total de la RACC, como alternativa igual a o mayor que 95 %, como alternativa igual a o mayor que 98 %.

15 La RACC comprende cromo, que puede introducirse en la RACC por contacto de un compuesto que contiene cromo con el soporte. El compuesto que contiene cromo puede ser uno o más compuestos que comprenden cromo en el estado de oxidación hexavalente (en lo sucesivo Cr(VI)) o que comprenden un material adecuado para su conversión a Cr(VI). En una realización, el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en agua; como alternativa el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en hidrocarburos. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto de cromo (II), compuesto de cromo (III), o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (III) adecuados incluyen, aunque sin limitación, carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, pirrolidas de cromo, benzoatos de cromo, dionatos de cromo, nitratos de cromo, sulfatos de cromo, o combinaciones de los mismos. Compuestos de cromo (III) específicos incluyen, aunque sin limitación, isooctanoato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), cloruro de cromo (III), tris(2-etilhexanoato) de cromo (III), fluoruro crómico, oxi-2-etilhexanoato de cromo (III), dicloroetilhexanoato de cromo (III), acetilacetato de cromo (III), acetato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), laurato de cromo (III), sulfato de cromo (III), oxalato de cromo (III), benzoato de cromo (III), pirrolida(s) de cromo (III), perclorato de cromo (III), clorato de cromo (III), o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (II) adecuados incluyen, aunque sin limitación, fluoruro cromoso, cloruro cromoso, bromuro cromoso, yoduro cromoso, bis(2-etilhexanoato) de cromo (II), acetato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), laurato de cromo (II), estearato de cromo (II), oxalato de cromo (II), benzoato de cromo (II), pirrolida(s) de cromo (II), sulfato cromoso, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de otros compuestos que contienen cromo adecuados incluyen cromato de butilo terciario en un líquido hidrocarbonado; trióxido de cromo en agua; acetato de cromo en agua; nitrato de cromo en alcohol; compuestos de organocromo cerivalentes tales como complejos de cromo de enlace pi, por ejemplo, dicumeno-cromo y dibenceno-cromo; o combinaciones de los mismos. Se describen complejos de cromo de enlace pi en la patente de Estados Unidos N° 3.976.632.

20

25

30

35

El cromo puede estar presente en la RACC en una cantidad de 0,1 % a 10 % en base al peso final de la RACC, como alternativa de 0,2 % a 2 %, o 1 %.

40 Una realización de un procedimiento 100 para la preparación de RACCs del tipo desvelado en el presente documento se representa en la Figura 1. Haciendo referencia a la Figura 1, en una realización, un procedimiento 100 puede iniciarse en el bloque 110 con la formación de un hidrogel. Un hidrogel es una red de cadenas de silicato que son insolubles en agua y se pueden encontrar como gel coloidal en el que el agua es el medio de dispersión. En una realización, el hidrogel está comprendido del material de soporte (por ejemplo sílice o sílice-titania). En lo sucesivo, por simplicidad, la descripción se centrará en el uso de un hidrogel de sílice, aunque también están contemplados otros hidrogeles del tipo descrito en el presente documento (por ejemplo, sílice-titania).

45 En una realización, el hidrogel comprende sílice. Un hidrogel de sílice se puede formar poniendo en contacto un silicato de metal alcalino, tal como silicato de sodio, con un ácido, tal como ácido sulfúrico. El contacto se puede realizar en condiciones adecuadas, por ejemplo por medio de mezcla o agitación. El hidrogel de sílice puede ser lavado adicionalmente con agua y/o con cualquier compuesto adecuado tal como una sal de amonio (por ejemplo, nitrato de amonio etc.) o ácido diluido para reducir el contenido de metal alcalino del hidrogel de sílice. El lavado se puede realizar varias veces o hasta que se consiga un resultado deseado por el usuario.

50

El hidrogel de sílice se pone en contacto después con una solución alcalina, bloque 120, que comprende uno o más compuestos básicos (por ejemplo, bases, amortiguador) que tiene un pH de 8 a 13, como alternativa de 9 a 12, como alternativa de 9 a 10 a una temperatura de 80 °C. El tratamiento del hidrogel de sílice por exposición a una solución alcalina bajo las condiciones descritas en el presente documento se denomina envejecimiento alcalino. La solución alcalina puede estar comprendida de cualesquiera componentes que proporcionen un pH de solución en los intervalos desvelados y sean compatibles con los otros componentes de la composición. Por ejemplo, la solución alcalina puede comprender hidróxido de amonio, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de trietilamonio o silicato de sodio. Se pueden utilizar otros compuestos adecuados y cantidades eficaces para proporcionar una solución en los intervalos de pH desvelados.

55

- El envejecimiento alcalino del hidrogel de sílice se realiza durante un periodo de tiempo suficiente para disminuir el área superficial del soporte de sílice hasta menos que 50 % del valor original, como alternativa hasta menos que 35 % del valor original del área superficial de un material por lo demás similar que no ha sido envejecido con álcali. Para determinar el área superficial de la sílice base o Cr/sílice, el xerogel es secado primero a 200-400 °C para retirar componentes adsorbidos. Por ejemplo, el soporte puede comprender un soporte de sílice que, si se seca en su estado virgen (no envejecido con álcali), produciría un área superficial de aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g. El envejecimiento alcalino reduce el área superficial del soporte hasta menos que 300 m<sup>2</sup>/g, como alternativa hasta menos que 280 m<sup>2</sup>/g, como alternativa hasta menos que 250 m<sup>2</sup>/g, como alternativa hasta menos que 225 m<sup>2</sup>/g. El envejecimiento alcalino se realiza durante un periodo de tiempo de 10 horas a 24 horas.
- La composición que comprende un hidrogel de sílice y una solución alcalina acuosa puede procesarse adicionalmente para retirar toda la solución acuosa de la composición, bloque 130. Por ejemplo, la composición puede secarse usando técnicas convencionales tales como tratamiento térmico, secado por rociado, o contacto con un disolvente orgánico líquido volátil. Los ejemplos de disolventes orgánicos líquidos volátiles incluyen, sin limitación, metilisobutilcetona, acetato de etilo, alcohol sec-butílico, alcohol n-propílico, butiraldehído, éter diisobutílico, acetato de isopropilo, 3-metil-1-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol o combinaciones de los mismos. El secado del material de sílice puede convertir el hidrogel de sílice en un xerogel de sílice, y el material de sílice secado, envejecido con álcali, se denomina en lo sucesivo composición catalítica precursora (PCC, por sus siglas en inglés). La PCC se activa posteriormente para formar un RACC, bloque 140. La activación de la composición precursora se puede realizar como se describirá más adelante en el presente documento.
- El cromo puede añadirse a la composición catalítica precursora (por ejemplo, un soporte de sílice, un soporte de sílice-titania) en cualquier momento durante el procedimiento de síntesis. El soporte de sílice (por ejemplo, hidrogel y/o xerogel) se pone en contacto después con un compuesto que contiene cromo antes de, durante, y/o después del envejecimiento alcalino. En una realización, un hidrogel y/o xerogel de sílice se pone en contacto con un compuesto que contiene cromo antes del envejecimiento alcalino; como alternativa un hidrogel y/o xerogel de sílice que se somete a envejecimiento alcalino puede ponerse en contacto con un compuesto que contiene cromo del tipo descrito previamente en el presente documento después de un envejecimiento alcalino; o combinaciones de los mismos. Se forma un material o soporte de Cr-sílice tras el contacto de un soporte que contiene sílice con un compuesto que contiene cromo. En una realización, un hidrogel de Cr-sílice se envejece con álcali y posteriormente se convierte en un xerogel de sílice-Cr.
- La PCC se activa para producir un catalizador activo, como alternativa un catalizador de polimerización activo. Las PCCs de la presente descripción pueden ser activadas usando diversos tipos de equipos activadores. Se puede utilizar cualquier recipiente o aparato para activar la PCC, incluyendo por ejemplo calcinadores rotatorios, secadores de recipiente estático, o lechos fluidizados. Tales equipos pueden funcionar en un modo estático, discontinuo o continuo. Para el modo estático o discontinuo, un recipiente o aparato que contiene el lecho de catalizador puede ser sometido secuencialmente a diversas etapas del procedimiento de activación. Para el modo continuo, las etapas del procedimiento pueden ocurrir en una serie de zonas a través de las que pasa la PCC en su camino a través del aparato de activación.
- En una realización, la PCC se activa en un activador de lecho fluidizado. En un activador de lecho fluidizado, puede fluir gas hacia arriba a través de una placa de rejilla que contiene muchos orificios pequeños sobre la que se posiciona la PCC. El gas puede contener diversos compuestos para crear unas condiciones de procedimiento deseables. La PCC puede ser mezclada en el gas según fluye creando un flujo similar a un fluido. Esto se denomina a menudo fluidización o fluidizado.
- La activación puede comprender además calentar la PCC hasta una temperatura deseada en una o más etapas. Como se emplea en el presente documento, el término "etapas" se refiere a calentar la PCC hasta una temperatura deseada y mantener la temperatura durante un periodo de tiempo. Se puede realizar una etapa cuando la PCC está en una posición estacionaria o moviendo la PCC a través de diversas ubicaciones, y puede comprender un tiempo de subida hasta una temperatura deseada y mantener la PCC a esa temperatura durante un cierto tiempo de mantenimiento. Para dos o más etapas, habrá dos o más tiempos de subida, dos o más temperaturas deseadas, y dos o más tiempos de mantenimiento. Los tiempos de subida pueden ser los mismos o diferentes, por ejemplo el tiempo de subida puede ser instantáneo (por ejemplo, entorno precalentado) a menos que aproximadamente 3 horas.
- La activación comercial de PCCs del tipo descrito en el presente documento utiliza típicamente grandes volúmenes, denominados lotes comerciales, de estos materiales (por ejemplo, 45,4 kg a 680,4 kg (100 a 1.500 libras), y requiere calentar lentamente estos materiales durante periodos extensos de tiempo a elevadas temperaturas (por ejemplo, 800 °C). En una realización, el procedimiento de envejecimiento alcalino se realiza por un fabricante de catalizadores comercial en una instalación de fabricación de catalizadores comercial, el catalizador se transporta, y el procedimiento de activación se realiza por un productor de polímeros comercial en una unidad de procedimiento de polimerización comercial. La PCC se activa en lotes comerciales en donde cada lote comprende igual a o más que 226,8 kg de catalizador, como alternativa igual a o más que 340,2 kg, como alternativa igual a o más que 453,6 kg, como alternativa igual a o más que 567 kg. La(s) temperatura(s) a la(s) que se activa la PCC puede(n) ser ajustada(s) para conseguir un resultado deseado por el usuario. Por ejemplo, la(s) temperatura(s) puede(n) estar en

el intervalo de 750 °C a 1.000 °C, como alternativa de 750 °C a 900 °C. La activación de una PCC preparada como se describe en el presente documento se realiza rápidamente, por ejemplo en una cantidad reducida de tiempo cuando se compara con una composición por lo demás similar que no fue sometida a los tratamientos descritos en el presente documento. La PCC se activa durante un periodo de tiempo de menos que 8 horas a la temperatura máxima, como alternativa menos que 7 horas, como alternativa menos que 6 horas, como alternativa menos que 5 horas, como alternativa menos que 4 horas, como alternativa menos que 3 horas, como alternativa menos que 2 horas, como alternativa menos que 1 hora. Si se usan dos o más etapas, el tiempo de mantenimiento total es la suma de tiempos de mantenimiento para todas las etapas a la temperatura máxima. Se describe además la activación térmica en etapas en la patente de Estados Unidos N° 4.022.580 y en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos N° 2005/0255987 A1, publicada el 17 de noviembre de 2005.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la activación de la PCC da como resultado la deshidroxilación y recocido del material soporte, lo que puede disminuir adicionalmente el área superficial. Por tanto, si la etapa de envejecimiento alcalino se mejora y ajusta apropiadamente, se pueden conseguir algunos de los mismos beneficios de la activación a alta temperatura durante largos periodos de tiempo. Por lo tanto, un envejecimiento alcalino mejorado puede permitir tiempos de activación más cortos, una eficacia de activación aumentada y un rendimiento del equipo más alto.

La activación también causa la oxidación de cualquiera de las formas trivalentes de cromo (Cr(III)) a la forma hexavalente (Cr(VI)) y después la estabilización de la forma de Cr(VI). Como se emplea en el presente documento, el término "estabilización" se refiere al procedimiento de activación que da como resultado la forma de Cr(VI) del catalizador. El procedimiento de activación puede convertir de 10 a 100 % del Cr(III) en Cr(VI), o de 30 a 80 %, o de 35 a 65 %, y dar de 0,1 a 1 % de Cr(VI), de 0,2 a 0,9 %, o de 0,3 a 0,65 %.

En una realización, las RACCs del tipo descrito en el presente documento muestran un área superficial disminuida y un diámetro de poro aumentado cuando se comparan con un catalizador por lo demás similar preparado en ausencia de un tratamiento alcalino. En algunas realizaciones, las RACCs del tipo descrito en el presente documento muestran un volumen de poro aumentado cuando se comparan con un catalizador por lo demás similar preparado en ausencia de un tratamiento alcalino. En otra realización, el diámetro de poro de la RACC oscila de 50 Angstroms (Å) a 400 Å, o de 100 Å a 350 Å, o de 200 Å a 300 Å. En aún otra realización, el volumen de poro de la RACC oscila de 1 centímetro cúbico por gramo (cc/g) a 3 cc/g, o de 1,2 cc/g a 2,5 cc/g, o de 1,5 cc/g a 2 cc/g.

Los catalizadores y resinas de la presente invención (es decir, RACCs) están destinados a cualquier procedimiento de polimerización de olefinas que use diversos tipos de reactores de polimerización. Como se emplea en el presente documento, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros olefínicos para producir homopolímeros o copolímeros. Tales homopolímeros y copolímeros se denominan resinas o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen los que se pueden denominar reactores discontinuos, de suspensión, de fase gaseosa, de solución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales de fases. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir procedimientos discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continua. Los procedimientos también pueden incluir reciclado directo parcial o total de monómero sin reaccionar, comonomero sin reaccionar, y/o diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Como alternativa, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a reactores posteriores para polimerización continuada. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación, que incluye, pero no se limita a, reactores de bucle múltiples, reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de bucle y gas, reactores de alta presión múltiples o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los reactores múltiples pueden hacerse funcionar en serie o en paralelo.

Según un aspecto de la invención, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucles que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonomero pueden alimentarse continuamente a un reactor de bucles, donde se produce la polimerización. De manera general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede tratarse de manera instantánea para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonomero. Se pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, aunque sin limitación, tratamiento instantáneo, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o bien un hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se desvela un procedimiento de polimerización en suspensión típico (conocido también como procedimiento en forma de partícula), por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

5 Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, aunque sin limitación, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, aunque sin limitación, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones en masa, donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno desvelada en la patente de Estados Unidos N° 5.455.314.

10 Según otro aspecto más de la presente invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros reciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede extraerse del lecho fluidizado y reciclarse de vuelta al reactor. Simultáneamente, el polímero producto puede extraerse del reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para polimerización multietapas en fase gaseosa de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Se desvela un tipo de reactor de fase gaseosa en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

20 Según aún otro aspecto de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede arrastrarse en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos pueden arrastrarse en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden entremezclarse para polimerización. Se puede emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

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

30 Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes catalíticos, y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactor adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas para purificación de la materia prima, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control de procedimiento.

35 Las condiciones que se controlan para la eficacia de la polimerización y para proporcionar propiedades de resina incluyen temperatura, presión y las concentraciones de diversos reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de Energía Libre de Gibbs. Típicamente esta incluye de 60 °C a 280 °C, por ejemplo, y de 70 °C a 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

40 Las presiones adecuadas también variarán según el reactor y el tipo de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucles es típicamente menos que 6.894,8 kPa. La presión para polimerización en fase gaseosa está usualmente en 1.379-3.447,4 kPa. La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se ejecuta generalmente a 137.895,1 a 517.106,8 kPa. Los reactores de polimerización también pueden ser hechos funcionar en una región supercrítica que aparece a temperaturas y regiones generalmente más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

50 La concentración de los diversos reaccionantes puede controlarse para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que estará formado por la resina y el procedimiento para formar ese producto determinan las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, de flexión, de impacto, fluencia, relajación de la tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de

transición vítrea, temperatura de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

- 5 Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores y donadores de electrones son importantes en la producción de estas propiedades de la resina. El comonómero se usa para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se puede usar para controlar el peso molecular del producto. Los co-catalizadores se pueden usar para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. Los modificadores se pueden usar para controlar propiedades del producto y los donadores de electrones afectan a la estereorregularidad. Además, se minimiza la concentración de venenos porque los venenos afectan a las reacciones y las propiedades del producto.
- 10 El polímero o resina se puede formar en diversos artículos, que incluyen, aunque sin limitación, botellas, barriles, juguetes, recipientes caseros, utensilios, productos de película, barriles, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y forros. Se pueden usar diversos procedimientos para formar estos artículos, que incluyen, aunque sin limitación, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo rotacional, termoformación, moldeo por colado y similares. Después de la polimerización, se pueden añadir aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de superficie tales como agentes deslizantes, antibloques, agentes de pegajosidad; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes de fuego, antiestáticos, depuradores, absorbentes, mejoradores del olor, y agentes de degradación.
- 15
- 20 Los catalizadores preparados de acuerdo con la presente descripción se pueden usar para la polimerización de olefinas, por ejemplo, alfa-olefinas. En una realización, se pone en contacto un RACC con una o más olefinas en una zona de reacción en condiciones de reacción adecuadas (por ejemplo, temperatura, presión, etc.) para polimerizar las olefinas. Se pueden usar alfa-olefinas lineales o ramificadas que tienen 2 a 30 átomos de carbono como materia prima olefínica. Ejemplos específicos de las alfa-olefinas pueden incluir etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno o similares.
- 25
- Se pueden producir homopolímeros de polietileno y copolímeros de etileno con otras mono-olefinas de la manera descrita anteriormente usando el catalizador (es decir, RACC) preparado como se describe en el presente documento. En una realización, la RACC se usa para producir un homopolímero de polietileno, como alternativa un polietileno de alta densidad. Las resinas poliméricas producidas como se desvela en el presente documento se pueden formar en artículos de fabricación o artículos de uso final usando técnicas tales como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoformación y colado. Por ejemplo, se puede extruir una resina polimérica en una lámina, que se termoforma después en un artículo de uso final tal como un recipiente, una taza, una bandeja, un palé, un juguete, o un componente de otro producto. Ejemplos de otros artículos de uso final en los que se pueden formar las resinas poliméricas incluyen tuberías, películas, botellas y fibras.
- 30
- 35 La RACC puede exhibir una actividad de polimerización comparable a la de un catalizador por lo demás similar preparado en ausencia de un tratamiento alcalino. La actividad de polimerización se refiere a los gramos de polímero producido por gramo de catalizador sólido cargado por hora (g/g-h). En una realización, la RACC tiene una actividad de polimerización igual a o mayor que 1.000 g/g-h, o igual a o mayor que 2.000 g/g-h, o igual a o mayor que 2.500 g/g-h.
- 40
- 45 En lo sucesivo en el presente documento, las propiedades del polímero desveladas se caracterizan con respecto a un polímero preparado usando un catalizador por lo demás similar que se preparó en ausencia de un tratamiento alcalino del tipo descrito en el presente documento. En una realización, la RACC produce un polímero que tiene un índice de fusión de 0,1 a 10, como alternativa de 0,2 a 5, como alternativa de 0,3 a 1,5. El índice de fusión (MI, por sus siglas en inglés) se refiere a la cantidad de un polímero que puede ser forzada a través de un orificio de un reómetro de extrusión de 2,096 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2.160 gramos en diez minutos a 190 °C, determinado de acuerdo con ASTM D 1238. En una realización, la RACC se puede usar para producir polímeros que tienen una densidad mayor que 0,945 cc/g, como alternativa mayor que 0,950 cc/g, como alternativa mayor que 0,955 cc/g.
- 50
- Los polímeros preparados usando RACCs del tipo descrito en el presente documento también pueden mostrar un índice de fusión a alta carga aumentado. El índice de fusión a alta carga (HLMi, por sus siglas en inglés) se refiere a la velocidad de flujo de una resina polimérica fundida a través de un orificio de 2,096 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21.600 gramos a 190 °C, determinado de acuerdo con ASTM D 1238. En una realización, la RACC produce un polímero que tiene un índice de fusión a alta carga igual a o mayor que 10, como alternativa igual a o mayor que 50.
- 55
- Los polímeros producidos usando la RACC preparada por las metodologías desveladas en el presente documento pueden caracterizarse además por una ramificación de cadena larga aumentada, y pueden exhibir un hinchamiento en boquilla reducido. El hinchamiento en boquilla se refiere a un fenómeno en el que los polímeros se hinchan en direcciones indeseables cuando pasan a través del orificio de salida de un extrusor. En una realización, la RACC produce un polímero que tiene un hinchamiento en boquilla de 5 % a 50 % cuando se compara con un catalizador

por lo demás similar preparado en ausencia de un tratamiento alcalino, como alternativa de 10 % a 30 %, como alternativa de 10 % a 25 %.

Los polímeros producidos usando la RACC preparado mediante las metodologías descritas en el presente documento pueden caracterizarse además por tener una amplitud reológica disminuida cuando se comparan con polímeros preparados usando un catalizador por lo demás similar que carece de un tratamiento alcalino. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre una velocidad de cizallamiento de tipo Newtoniano y de ley de potencia para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es función de la distribución del tiempo de relajación de una resina polimérica, que a su vez es función de la estructura o arquitectura molecular de la resina. Asumiendo la regla de Cox-Merz, la amplitud reológica se puede calcular ajustando curvas de flujo generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatorios dinámicos lineales-viscoelásticos con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, que se representa por la siguiente ecuación:

$$E = E_0 \left[ 1 + (T_\xi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

donde

- 15 E = viscosidad (Pa·s)
- γ = velocidad de cizallamiento (1/s)
- a = parámetro de amplitud reológica
- T<sub>ξ</sub> = tiempo de relajación (s) [describe la ubicación en el tiempo de la región de transición]
- E<sub>0</sub> = viscosidad a cizallamiento cero (Pa·s) [define la meseta Newtoniana]
- 20 n = constante de ley de potencia [define la pendiente final de la región de alta velocidad de cizallamiento]

Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de ley de potencia se mantiene en un valor constante. Se pueden encontrar detalles del significado e interpretación del modelo CY y parámetros derivados en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2<sup>o</sup> Edición, John Wiley & Sons (1987). En una realización, un polímero preparado usando un RACC del tipo descrito en el presente documento tiene un valor CY-a que disminuye en igual a o más que 5 %, como alternativa igual a o más que 7 %, como alternativa igual a o más que 10 % cuando se compara con polímeros producidos usando catalizadores por lo demás similares preparados en ausencia de un tratamiento alcalino. En una realización, un polímero preparado usando un RACC del tipo descrito en el presente documento tiene un valor CY-a que es menor que 0,2, como alternativa menor que 0,18, como alternativa menor que 0,16, como alternativa menor que 0,15.

En realizaciones, la producción de RACCs por las metodologías desveladas en el presente documento puede dar como resultado mejoras en la eficacia de fabricación debido a una disminución en el tiempo de activación del catalizador. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la humedad, liberada durante el procedimiento de activación, puede hidrolizar el Cr(VI) dando como resultado la descomposición de Cr(VI) a Cr(III). Para mitigar este efecto, los procedimientos de activación comerciales tienen lugar generalmente a lo largo de periodos de tiempo extensos, a fin de conseguir la estabilización del Cr(VI). Los procedimientos de activación comerciales típicos requieren aproximadamente 36 horas para conseguir una temperatura máxima establecida como objetivo, y se mantienen a estas temperaturas durante un periodo que oscila de aproximadamente 12 a aproximadamente 15 horas, dando como resultado una conversión aproximada de 40 % de Cr(III) a Cr(VI). Sin desear quedar ligado a teoría alguna, el tratamiento con solución alcalina desvelado en el presente documento puede fusionar las partículas de sílice, emulando así resultados similares obtenidos por un periodo de activación prolongado con un tiempo de mantenimiento más largo. Ambos procedimientos crean una fusión de partículas de sílice que aumenta la resistencia de la matriz y disminuye el área superficial a la vez que aumenta el radio de poro de las RACCs.

Las RACCs descritas en el presente documento dan como resultado catalizadores que requieren menos tiempo de activación cuando se comparan con catalizadores similares que carecen de tratamiento alcalino. En una realización, el tiempo de activación para las RACCs descritas en el presente documento puede ser reducido en igual a o más que 10 %, o igual a o más que 25 %, o igual a o más que 50 %, o igual a o más que 70 % cuando se comparan con un catalizador por lo demás similar que carece del tratamiento alcalino adicional.

### Ejemplos

50 Habiendo sido descrita la invención en términos generales, se dan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la invención y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no pretenden limitar la especificación de las reivindicaciones que siguen de ninguna manera. Se usó un "Quantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument" para determinar el área superficial y volumen de poro de los soportes. Este instrumento se adquirió a la Quantachrome Corporation de Syosset, N.Y. Los ejemplos pueden no caer dentro del alcance de las reivindicaciones pero sirven para ilustrar la invención.

## Ejemplo 1

Se investigaron los efectos de cargar catalizador adicional en un activador de catalizadores sobre la cantidad final de catalizador activado. Se cargaron tres muestras de catalizadores, designadas Muestra 1, 2 y 3, a un activador en cantidades variantes de 68 kg, 204,1 kg y 476,3 kg, respectivamente. El activador fue un activador de 121,9 cm. Se usaron los catalizadores EP 30X o 969MPI, que están disponibles en el mercado en Inneos y W.R. Grace, respectivamente.

Después cada muestra se activó en un intervalo de temperatura de 849 °C a 857 °C durante un tiempo de mantenimiento de 12 horas con una subida de 1,4 °C/min, 6,4 cm/s. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra	kg de carga	Altura del lecho	Velocidad espacial	% Cr(VI)	Color
1	68	1,1	18,0	0,8127	Naranja
2	204,1	3,3	6,0	0,5951	Naranja
3	476,3	7,7	2,6	0,4491	Verde

Los resultados demuestran que la conversión de Cr(VI) disminuyó según aumentó la cantidad de catalizador cargado. La actividad de polimerización de las muestras de catalizador se ensayó después en un reactor a escala de laboratorio.

Se realizaron ensayos de polimerización en un reactor de acero de 2,2 litros equipado con un agitador marino girando a 400 rpm. El reactor estaba rodeado por una camisa de acero que contenía metanol en ebullición con una conexión a un condensador de acero. El punto de ebullición del metanol se controló variando la presión de nitrógeno aplicada al condensador y la camisa, lo que permitió un control preciso de la temperatura hasta medio grado centígrado, con la ayuda de instrumentos de control electrónicos. A menos que se indique otra cosa, se cargó primero una pequeña cantidad (de 0,01 a 0,10 gramos normalmente) del catalizador sólido en atmósfera de nitrógeno al reactor seco. Después se cargaron 1,2 litros de isobutano líquido y se calentó el reactor hasta la temperatura especificada, 105 °C. Finalmente se añadió etileno al reactor para igualar una presión fijada, normalmente 3.792 kPa, que se mantuvo durante el experimento. Se dejó continuar la agitación durante el tiempo especificado, usualmente alrededor de una hora, y se apuntó la actividad registrando el flujo de etileno en el reactor para mantener la presión establecida. Después del tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno y se despresurizó lentamente el reactor y se abrió para recuperar un polvo de polímero granular. En todos los casos el reactor estaba limpio, sin indicación de ninguna escama, revestimiento u otras formas de suciedad en las paredes. Después se retiró el polvo del polímero y se pesó. La actividad se especificó como gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado por hora.

La actividad de los catalizadores y las propiedades físicas de los polímeros producidos se ilustran en las Figuras 2 y 3. La Figura 2 es una representación gráfica del índice de fusión del polímero en función de la productividad del catalizador. Como se muestra en la Figura 2, el índice de fusión del polímero disminuyó según aumentó la cantidad de carga del catalizador. La Figura 3 es una representación gráfica de la relación del índice de fusión a alta carga al índice de fusión (relación HLMI/MI) en función del índice de fusión del polímero. Haciendo referencia a la Figura 3, la elasticidad de la resina también fue afectada según aumentó la cantidad de catalizador cargado. Específicamente, se observó una disminución en la relación HLMI/MI según aumentó la cantidad de catalizador cargado. Colectivamente, estos resultados sugieren que cargar más catalizador al activador no produce más catalizador activo.

## Ejemplo 2

Se investigó el efecto de acortar el tiempo de mantenimiento después de la subida hasta una temperatura de activación establecida como objetivo durante la activación del catalizador. Se realizaron varios ensayos en reactores comerciales en los que el tiempo de mantenimiento durante la activación de una muestra de catalizador fue acortado de 12 horas a 2 horas a una temperatura de 787,8 °C. Los resultados se ilustran en la Figura 4. Las muestras de catalizador se usaron posteriormente para generar composiciones poliméricas, y el MI y el HLMI de los polímeros se determinaron como se describe en el Ejemplo 1. Haciendo referencia a la Figura 4, se observó que el índice de fusión de los polímeros disminuyó según disminuyó el tiempo de mantenimiento de 12 a 2 horas a la temperatura de activación establecida como objetivo.

Se observó también que acortar el tiempo de mantenimiento afectó a la elasticidad, como se muestra en la Figura 5, donde la relación HLMI/MI del polímero disminuyó según disminuyó el tiempo de mantenimiento a la temperatura de activación establecida como objetivo. Los resultados indican que acortar el tiempo de mantenimiento a la temperatura de activación establecida como objetivo dio como resultado un catalizador que no había sido totalmente

activado.

Se realizaron ensayos similares usando una temperatura diana más alta de 815,6 °C a fin de investigar el efecto de una temperatura más alta sobre la cantidad de catalizador activado. Los resultados fueron similares a los observados con una temperatura establecida como objetivo de 787,8 °C en que los catalizadores no se activaron totalmente.

### Ejemplo 3

Se investigó el efecto de un tratamiento alcalino sobre el procedimiento de activación del catalizador usando un catalizador que comprendía un soporte de sílice-titania. Se prepararon tres muestras de hidrogel de sílice-titania, designadas muestras 4, 5 y 6. La Muestra 4 no se trató con una solución alcalina, mientras que las Muestras 5 y 6 se trataron con NH<sub>4</sub>OH a 80 °C durante 28 horas. Después todas las muestras se secaron mediante un enjuague final en alcohol n-propílico seguido de activación a 800 °C durante un periodo de 6 horas. Se determinó el área superficial (SA), volumen de poro (PV) y el radio de poro de las muestras de catalizador. Los catalizadores se usaron para producir composiciones poliméricas como se describe en el Ejemplo 1, y se determinó la actividad de polimerización de los catalizadores así como el índice de fusión (MI), índice de fusión a alta carga (HLMI) y relación HLMI/MI de los polímeros producidos, y los resultados se tabulan en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	Tratamiento	SA	PV	Radio de poro, A	MI	HLMI	HLMI/MI	Actividad g/g/h
4	No tratada	452	1,96	173	0,47	29,1	61,5	3.001
5	NH <sub>4</sub> OH	335	1,99	237	1,37	81,7	59,7	1.563
6	NH <sub>4</sub> OH	335	1,99	237	1,35	71,1	52,8	3.174

Como se muestra en la Tabla 2, el tratamiento alcalino del hidrogel de sílice-titania disminuyó el área superficial a la vez que aumentó el radio de poro del catalizador. Los polímeros producidos a partir de estos catalizadores tratados con álcali mostraron un índice de fusión aumentado. Se observó que la relación HLMI/MI del polímero solo disminuyó ligeramente a pesar de un gran aumento en el índice de fusión. Por tanto, la tendencia indicó un aumento en la elasticidad del polímero.

### Ejemplo 4

Se investigó el efecto de variar el procedimiento de secado sobre la activación del catalizador. Se prepararon dos muestras de hidrogel de sílice-titania, designadas Muestras 7 y 8. La Muestra 7 no se trató con una solución alcalina, mientras que la Muestra 8 se trató con NH<sub>4</sub>OH a 80 °C durante 28 horas. Después se secaron ambas muestras en una estufa a una temperatura de 110 °C durante un periodo de 8 horas, seguido de activación a 800 °C durante un periodo de 6 horas. Se determinó el área superficial (SA), volumen de poro (PV), radio de poro y actividad de polimerización de estas muestras de catalizador. Los catalizadores se usaron para producir composiciones poliméricas como se describe en el Ejemplo 1 y se determinó el índice de fusión (MI), índice de fusión a alta carga (HLMI), relación HLMI/MI y a-eta de las composiciones poliméricas. Estos resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

Muestra	Tratamiento	SA	PV	Radio de poro, A	Actividad g/g/h	MI	HLMI	a-eta
7	No tratado	361,1	0,675	75	758	0,02	5,6	0,1751
8	NH <sub>4</sub> OH	338,9	1,068	126	4.191	0,28	25,1	0,1560

Los resultados demuestran que el índice de fusión de la muestra polimérica preparada con un tratamiento alcalino (Muestra 8) aumentó y las tendencias para el área superficial y radio de poro de los catalizadores, y el índice de fusión de los polímeros fueron similares a los observados en el Ejemplo 3.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un catalizador, que comprende:

5 envejecer un soporte de sílice en una solución alcalina para producir un soporte de sílice envejecido con álcali; añadir un compuesto que contiene cromo al soporte de sílice antes del envejecimiento, durante el envejecimiento, después del envejecimiento, o combinaciones de los mismos; retirar la solución alcalina del soporte de sílice envejecido con álcali para producir un soporte de sílice seco; y activar el soporte de sílice seco para producir una composición catalítica, en en el que el envejecimiento alcalino disminuye el área superficial del soporte de sílice hasta menos que 50 % del valor original, en en el que el soporte de sílice envejecido con álcali tiene un área superficial menor que 300 m<sup>2</sup>/g;

10 en en el que la activación del soporte de sílice seco se realiza en lotes iguales a o mayores que 226,8 kg durante un periodo de tiempo menor que 8 horas, en en el que activar la composición envejecida con álcali comprende además calentar la composición hasta una temperatura igual a o mayor que 700 °C, en en el que el envejecimiento se realiza a una temperatura de 80 °C durante un periodo de tiempo de 10 a 24 horas y en en el que la solución alcalina tiene un pH de 8 a 13.

15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en en el que retirar la solución alcalina comprende además poner en contacto el soporte envejecido con álcali con un disolvente orgánico, secar térmicamente el soporte envejecido con álcali, secar por rociado el soporte envejecido con álcali o combinaciones de los mismos.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en en el que el soporte de sílice comprende además titania.

4. Un procedimiento de preparación de un polímero, que comprende:

20 envejecer con álcali un material de soporte de sílice; en en el que el envejecimiento con álcali disminuye el área superficial del soporte de sílice hasta menos que 50 % de su valor original, en en el que el soporte de sílice envejecido con álcali tiene un área superficial menor que 300 m<sup>2</sup>/g; añadir un compuesto que contiene cromo al material de soporte de sílice antes del envejecimiento con álcali, después del envejecimiento con álcali, o ambos para formar un soporte de cromo-sílice;

25 activar rápidamente el soporte de cromo-sílice para producir un catalizador de polimerización de olefinas activado; en en el que activar rápidamente el soporte de cromo-sílice comprende calentar el soporte de cromo-sílice hasta una temperatura de igual a o mayor que 700 °C durante un periodo de tiempo menor que 8 horas;

30 poner en contacto el catalizador de polimerización de olefinas activado con al menos un monómero en una zona de reacción en condiciones adecuadas para producir un polímero; recuperar el polímero; y en en el que el soporte de cromo-sílice se activa rápidamente en lotes iguales a o mayores que aproximadamente 226,8 kg y en en el que el material de soporte de sílice se envejece con álcali por contacto con

35 una solución que tiene un pH de 8 a 13 a una temperatura de 80 °C durante un periodo de tiempo de 10 a 24 horas.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en en el que el soporte de sílice comprende además titania.

100









