(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 676 664**

(51) Int. CI.:

C08F 110/02 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2012 PCT/US2012/064986**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13081826**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2012 E 12791399 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2785751**

(54) Título: **Polímeros con ramificaciones de cadena larga y métodos para prepararlos**

(30) Prioridad:

30.11.2011 US 201113308289

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.07.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

YU, YOULU;
SCHWERDTFEGER, ERIC D;
MCDANIEL, MAX P;
SOLENBERGER, ALAN L y
CLEAR, KATHY S

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Polímeros con ramificaciones de cadena larga y métodos para prepararlos

Campo técnico

La presente descripción se refiere a nuevas composiciones de polímeros y métodos para preparar y usar las mismas. Más específicamente, la presente descripción se refiere a composiciones de polímeros con ramificaciones de cadena larga.

Antecedentes

Las composiciones poliméricas, tales como composiciones de polietileno, se usan para la producción de una amplia variedad de artículos. El uso de una composición polimérica particular, en una aplicación particular, dependerá del tipo de propiedades físicas y/o mecánicas presentadas por el polímero. Así, hay una continua necesidad de desarrollar polímeros que presenten nuevas propiedades físicas y/o mecánicas y métodos para producir estos polímeros.

Resumen

Según la invención, se proporciona un polímero como se define en la reivindicación 1 adjunta y un método como se define en la reivindicación 5 adjunta.

Se describe en la presente memoria un polímero que tiene un máximo contenido de ramificaciones de cadena larga en más de aproximadamente 20 ramas de cadena larga por millón de átomos de carbono y un índice de polidispersidad (M_p/M_n) mayor que aproximadamente 10, en el que la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en la porción de mayor peso molecular de la distribución de peso molecular.

Se describe en la presente memoria además un polímero que tiene un máximo contenido de ramificaciones de cadena larga en más de aproximadamente 8 ramas de cadena larga por millón de átomos de carbono, un índice de polidispersidad mayor que aproximadamente 20, en el que la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en la porción de mayor peso molecular de la distribución de peso molecular.

Se describe también en la presente memoria un polímero que tiene un máximo contenido de ramificaciones de cadena larga en más de aproximadamente 1 rama de cadena larga por cadena y un índice de polidispersidad mayor que aproximadamente 10, en el que la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en la porción de peso molecular mayor de la distribución de peso molecular.

Se describe también en la presente memoria un método para polimerizar un monómero que comprende poner en contacto el monómero con un catalizador soportado sobre cromo en condiciones adecuadas para la formación de un polímero y recuperar el polímero, en el que el catalizador soportado sobre cromo comprende un soporte de sílice con una superficie específica menor que aproximadamente 200 m^2/g y en el que el polímero tiene un máximo de contenido de ramificaciones de cadena larga en más de aproximadamente 20 ramificaciones de cadena larga por millón de átomos de carbono.

Descripción breve de los dibujos

Las figuras 1-7 son representaciones gráficas del contenido de ramificaciones de cadena larga como una función del peso molecular de las muestras de los ejemplos.

Descripción detallada

En la presente memoria se describen nuevas composiciones de polímeros y métodos para preparar las mismas. En una realización, las composiciones de polímeros comprenden polímeros con ramificaciones de cadena larga denominados (LCBP, por sus siglas en inglés). De ahora en adelante, el polímero se refiere tanto al material recogido como producto de una reacción de polimerización como a la composición polimérica que comprende el polímero y uno o más aditivos.

Los LCBP pueden producirse usando catalizadores que comprenden cromo y un soporte de baja superficie específica. De ahora en adelante, dichos catalizadores se denominan catalizadores para producción de polímeros con ramificaciones de cadena larga y se denominan Cr-X. En una realización, un LCBP se prepara por una metodología que emplea un catalizador Cr-X y al menos una modificación. En la presente memoria, una modificación se refiere a un agente reaccionante y/o condiciones de reacción especificados que se emplean en la preparación del polímero, como se describe con más detalle en la presente memoria.

En una realización, el LCBP se prepara por una metodología que emplea un catalizador Cr-X y al menos una modificación de clase A. En la presente memoria, una modificación de clase A se refiere a un cambio en el tipo de catalizador empleado en la reacción para la preparación de un LCBP. En una realización, la modificación de clase A comprende activar el catalizador Cr-X a una temperatura menor que aproximadamente 650°C. En una realización, la modificación de clase A comprende ajustar la cantidad de Cr presente en el soporte para proporcionar una distribución

de cromo mayor que aproximadamente 2 átomos de cromo por nm^2 de soporte. En una realización, la modificación de clase A comprende incorporar titanio en el Cr-X.

En una realización, el LCBP se prepara por una metodología que emplea un catalizador Cr-X y una modificación de clase B. En la presente memoria, una modificación de clase B se refiere a un cambio en el tipo y/o cantidad de agentes reaccionantes empleados en la reacción para la preparación de un LCBP. En una realización, la modificación de clase B comprende proporcionar una concentración de monómero en el reactor que sea menor que aproximadamente 1 mol/litro (mol/L). En una realización, la modificación de clase B comprende emplear un cocatalizador en la reacción para la producción del LCBP. Los LCBP y las metodologías para la preparación de un LCBP se describen con mayor detalle en la presente memoria.

En una realización, se usa un catalizador Cr-X para preparar un LCBP del tipo descrito en la presente memoria. El catalizador Cr-X puede comprender cromo y un soporte de catalizador.

En una realización, el soporte del catalizador Cr-X puede incluir principalmente un óxido inorgánico tal como sílice, alúmina, aluminofosfatos o sus mezclas. En una realización, el soporte contiene más de aproximadamente un 50 por ciento (%) de sílice, alternativamente más de aproximadamente un 80 % de sílice, en peso del soporte. El soporte puede incluir además componentes adicionales que no afecten adversamente al sistema catalítico, tales como zirconia, alúmina, boria, toria, magnesia o sus mezclas.

En una realización, el soporte comprende una sílice precipitada. Por ejemplo, el soporte puede comprender una sílice precipitada o gelificada. En la presente memoria, una sílice gelificada o precipitada contiene una red tridimensional de partículas de sílice primarias.

En una realización, el soporte es un soporte de refuerzo. Dichos soportes de refuerzo pueden prepararse por cualquier metodología adecuada. Por ejemplo, un soporte de refuerzo adecuado para uso en la presente descripción se prepara envejeciendo el material de soporte. Por ejemplo, el soporte puede ser envejecido en medio alcalino poniendo en contacto el soporte con una disolución alcalina que contenga uno o más compuestos alcalinos (por ejemplo, bases, tampón) con un pH de aproximadamente 8 a aproximadamente 13, alternativamente de aproximadamente 9 a aproximadamente 12 o alternativamente de aproximadamente 9 a aproximadamente 10 a una temperatura de aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 85°C o a aproximadamente 80°C. La disolución alcalina puede estar constituida por cualquier componente que proporcione un pH de la disolución en los intervalos descritos y sea compatible con los otros componentes de la composición. Por ejemplo, la disolución alcalina puede comprender hidróxido de amonio, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de trialquilamonio, silicato de sodio y similares. Pueden utilizarse otros compuestos adecuados y cantidades eficaces para proporcionar una disolución en los intervalos de pH descritos.

En una realización alternativa, el soporte puede ser envejecido por contacto con una disolución neutra (envejecimiento neutro) con un pH de aproximadamente 7 a una temperatura de aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 85°C o a aproximadamente 80°C.

El envejecimiento opcional del soporte (alcalino o neutro) puede realizarse durante un periodo de tiempo suficiente para disminuir la superficie específica del soporte a menos de aproximadamente un 80 % del valor original de la superficie específica de un material similar de otro modo que no ha sido envejecido, alternativamente a menos de aproximadamente un 70 %, 60 % o 50 %. En una realización, el envejecimiento se realiza durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 24 horas o de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 10 horas o de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 6 horas.

En una realización, un método para la preparación de un soporte de refuerzo comprende además secar el soporte. Puede secarse el soporte para retirar el disolvente y formar un soporte seco. El secado puede realizarse en un intervalo de temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 300°C, alternativamente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C o alternativamente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 0,1 min a aproximadamente 10 horas, alternativamente de aproximadamente 0,2 min a aproximadamente 5 horas o alternativamente de aproximadamente 30 min a aproximadamente 1 hora. En una realización, un método para la preparación de un soporte de refuerzo comprende además calcinar el soporte seco para formar un soporte calcinado y seco. Por ejemplo, el soporte seco puede ser calcinado en presencia de aire a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400°C a aproximadamente 1.000°C, alternativamente de aproximadamente 500°C a aproximadamente 900°C y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 30 horas, alternativamente de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 20 horas o alternativamente de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 12 horas.

En una realización, el soporte de refuerzo se prepara por tratamiento hidrotérmico (vaporizado) del soporte para disminuir la superficie específica. Alternativamente, el soporte de refuerzo se prepara por sinterización térmica del soporte. Alternativamente, el soporte de refuerzo se prepara por sinterización química del soporte tal como usando un fluidificante como iones sodio o iones potasio durante el tratamiento térmico. Alternativamente, el soporte de refuerzo se prepara por una metodología que implica una deposición secundaria de sílice sobre una sílice, usando por ejemplo silicato de sodio u ortosilicato de tetraetilo o $SiCl_4$, etc. Alternativamente, el soporte de refuerzo se prepara por una

combinación de dos o más de las metodologías descritas. Por ejemplo, el soporte de refuerzo puede prepararse por envejecimiento alcalino y tratamiento hidrotérmico.

En una realización, el soporte es un soporte de baja superficie específica. En la presente memoria, un soporte de baja superficie específica presenta una superficie específica menor que aproximadamente 250 m^2/g, alternativamente menor que aproximadamente 200 m^2/g, alternativamente menor que aproximadamente 150 m^2/g o alternativamente menor que aproximadamente 125 m^2/g. Además, el volumen del poro del soporte puede oscilar de aproximadamente 0,5 centímetros cúbicos por gramo (cm^3/g) a aproximadamente 3,5 cm^3/g o alternativamente de aproximadamente 0,8 cm^3/g a aproximadamente 3 cm^3/g. De ahora en adelante por simplicidad, la descripción se referirá a sílice como soporte, aunque pueden considerarse otros soportes tal como se han descrito en la presente memoria.

La cantidad de soporte presente en el catalizador (por ejemplo, Cr-X) puede oscilar de aproximadamente un 90 % a aproximadamente un 99,9 % en peso del catalizador, alternativamente de aproximadamente un 95 % a aproximadamente un 99,9 % o de aproximadamente un 97 % a aproximadamente un 99,9 %. En una realización, el soporte comprende el resto del catalizador cuando se justifican todos los demás componentes.

En una realización, el catalizador comprende cromo. Puede incluirse cromo en el catalizador Cr-X poniendo en contacto un compuesto que contenga cromo con un soporte del tipo descrito previamente en la presente memoria. El compuesto que contiene cromo puede comprender un compuesto de cromo soluble en agua. Alternativamente, el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en hidrocarburo. Ejemplos de compuestos de cromo solubles en agua incluyen, sin limitación, óxido de cromo, trióxido de cromo, acetato de cromo, nitrato de cromo o combinaciones de los mismos. Ejemplos de compuestos de cromo solubles en hidrocarburos incluyen, sin limitación, cromato de terc-butilo, un compuesto de diarenocromo (0), bisciclopentadienilocromo (II), acetilacetonato de cromo (III) o combinaciones de los mismos. En una realización, el compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto de cromo (II), un compuesto de cromo (III) o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (III) adecuados incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, sulfato de cromo, nitrato de cromo, dionatos de cromo o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (III) específicos incluyen, pero no se limitan a, sulfato de cromo (III), cloruro de cromo (III), nitrato de cromo (III), bromuro crómico, acetilacetonato de cromo (III), acetato de cromo (III). Los compuestos de cromo (II) adecuados incluyen, pero no se limitan a, cloruro cromoso, bromuro cromoso, yoduro cromoso, sulfato de cromo (II), acetato de cromo (II) o combinaciones de los mismos.

La cantidad de cromo presente en el catalizador (por ejemplo, Cr-X) puede oscilar de aproximadamente un 0,01 % a aproximadamente un 10 % en peso del catalizador, alternativamente de aproximadamente un 0,5 % a aproximadamente un 5 % o de aproximadamente un 1,0 % a aproximadamente un 3 %. En la presente memoria, el porcentaje de cromo se refiere al porcentaje final de cromo asociado al material de soporte por peso total del material después de todas las etapas del tratamiento.

En una realización, el cromo está presente en una cantidad suficiente para proporcionar una distribución de cromo (VI) mayor que aproximadamente 2 átomos de cromo por nm^2 de soporte, alternativamente mayor que aproximadamente 2,5 átomos de cromo por nm^2 de soporte o alternativamente mayor que aproximadamente 3 átomos de cromo por nm^2 de soporte. En algunas realizaciones, la distribución de cromo (VI) es la distribución promedio basada en el uso de más de un tipo de catalizador. Por ejemplo, puede conseguirse una distribución de cromo que se encuentre dentro de los valores descritos en la presente memoria por el uso de un catalizador soportado sobre Cr convencional y un catalizador Cr-X del tipo descrito en la presente memoria.

En otra realización, un método para preparar un catalizador Cr-X comprende poner en contacto un soporte del tipo descrito en la presente memoria con un compuesto que contiene cromo para formar Cr-sílice. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto soluble en agua o un compuesto soluble en hidrocarburos tal como los descritos previamente en la presente memoria y puede ser introducido en el soporte usando cualquier técnica de contacto adecuada. Por ejemplo, puede ponerse en contacto el compuesto que contiene cromo con el soporte de sílice usando técnicas tales como intercambio iónico, hidratación incipiente, relleno de poros, impregnación, etc.

El Cr-sílice puede ser secado después para retirar el disolvente a temperaturas que oscilan de aproximadamente 25°C a aproximadamente 300°C, alternativamente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C o alternativamente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 0,1 min a aproximadamente 10 horas, alternativamente de aproximadamente 0,2 min a aproximadamente 5 horas, alternativamente de aproximadamente 30 min a aproximadamente 1 hora, formándose de ese modo un Cr-sílice seco.

En una realización, el Cr-sílice seco se activa para producir un catalizador activo, alternativamente un catalizador de polimerización activo. El Cr-sílice seco de la presente descripción puede activarse usando varios tipos de equipo activador. Puede utilizarse cualquier recipiente o aparato para activar el Cr-sílice seco incluyendo, por ejemplo, calcinadores rotatorios, secadores de cubeta estáticos o lechos fluidizados. Dicho equipo puede funcionar en un modo estático, discontinuo o continuo. Para un modo estático o discontinuo, puede someterse un recipiente o aparato que contenga el lecho catalítico, de manera secuencial, a varias etapas del procedimiento de activación. Para el modo continuo, las etapas del procedimiento pueden tener lugar en una serie de zonas por las que pase el Cr-sílice seco en su trayectoria por el aparato de activación.

En una realización, el Cr-sílice seco se activa en un activador de lecho fluidizado. En un activador de lecho fluidizado, el gas puede fluir hacia arriba por una placa de rejilla que contenga muchos pequeños agujeros en los que se pone el Cr-sílice seco. El gas puede contener varios compuestos para crear unas condiciones de tratamiento deseables. El Cr-sílice seco puede mezclarse en el gas a medida que fluye creando un flujo tipo fluido. Esto con frecuencia se refiere como fluidización o que fluye.

La activación puede comprender además calentar el Cr-sílice seco a una temperatura deseada en una o más etapas. Como se usa en la presente memoria, el término "etapas" se refiere a calentar el Cr-sílice seco a una temperatura deseada y mantener la temperatura durante un periodo de tiempo. Puede realizarse una etapa cuando el Cr-sílice seco esté en una posición fija o moviendo el Cr-sílice seco por varias posiciones y puede comprender un tiempo de arranque a una temperatura deseada y mantener el Cr-sílice seco a esa temperatura durante un cierto tiempo de retención. Para dos o más etapas, habrá dos o más tiempos de arranque, dos o más temperaturas deseadas y dos o más tiempos de retención. Los tiempos de arranque pueden ser iguales o diferentes, por ejemplo, el tiempo de arranque puede ser instantáneo (por ejemplo, entorno precalentado) a menos de aproximadamente 3 horas.

La(s) temperatura(s) a la(s) que se activa el Cr-sílice seco puede(n) ajustarse para conseguir un resultado deseado por el usuario. Por ejemplo, si la activación de Cr-sílice seco se usa para satisfacer una condición para la preparación de un LCBP (por ejemplo, una modificación de clase A), la activación puede llevarse a cabo calentando el Cr-sílice seco a temperaturas menores que aproximadamente 650°C, alternativamente menores que aproximadamente 625°C o alternativamente menores que aproximadamente 600°C. En una realización alternativa, la activación de Cr-sílice seco no se usa para satisfacer la condición para la preparación de un LCBP. En dicha realización, el Cr-sílice seco puede ser activado a la(s) temperatura(s) en un intervalo de aproximadamente 400°C a aproximadamente 1000°C, alternativamente de aproximadamente 600°C a aproximadamente 900°C, alternativamente de aproximadamente 750°C a aproximadamente 900°C.

La activación también produce oxidación de cualquiera de la forma trivalente de cromo (Cr(III)) a la forma hexavalente (Cr(VI)) y después estabilización de la forma Cr(VI). Como se usa en la presente memoria, el término "estabilización" se refiere al procedimiento de activación que da como resultado la forma Cr(VI) del catalizador. El procedimiento de activación puede convertir de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 100 % de Cr(III) en Cr(VI) o de aproximadamente un 30 % a aproximadamente un 80 % o de aproximadamente un 35 % a aproximadamente un 65 % y proporciona de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 5 % de Cr(VI), de aproximadamente un 0,5 % a aproximadamente un 3,0 % o de aproximadamente un 1,0 % a aproximadamente un 3,0 % en donde el porcentaje se refiere al porcentaje en peso de cromo (VI) basado en el peso total del catalizador. En una realización, el Cr-sílice seco se activa como se describe en la presente memoria para formar un Cr-X.

En una realización, un LCBP se prepara usando un catalizador Cr-X que contiene titanio. El catalizador Cr-X que contiene titanio puede comprender cromo y un soporte, ambos del tipo descrito previamente en la presente memoria. Adicionalmente, el catalizador Cr-X que contiene titanio comprende titanio.

El catalizador Cr-X de sílice-titanio puede prepararse por congelación o poniendo en contacto un soporte del tipo descrito previamente en la presente memoria con una disolución o vapor que contiene un compuesto de titanio. Por ejemplo, se puede usar una disolución acuosa que comprenda un compuesto que contenga titanio trivalente (Ti^{3+}) y/o un compuesto que contenga titanio tetravalente (Ti^{4+}). El compuesto que contiene Ti^{4+} puede ser cualquier compuesto que comprenda titanio tetravalente, alternativamente el compuesto que contiene Ti^{4+} puede ser cualquier compuesto que sea soluble en una disolución acuosa y sea capaz de liberar una especie de Ti^{4+} en disolución. Ejemplos de compuestos que contienen Ti^{4+} adecuados para uso en la presente descripción incluyen, sin limitación, nitrato de titanilo. El compuesto que contiene Ti^{3+} puede ser cualquier compuesto que comprenda titanio trivalente, alternativamente el compuesto que contiene Ti^{3+} puede ser cualquier compuesto que sea soluble en una disolución acuosa y sea capaz de liberar una especie de Ti^{3+} en disolución. Ejemplos de compuestos que contienen Ti^{3+} adecuados incluyen, sin limitación, $TiCl_3$, $(Ti)_2(SO_4)_3$, $Ti(OH)Cl_2$, $TiBr_3$ y similares.

En una realización, el soporte se pone en contacto con el compuesto que contiene Ti^{3+} y/o compuesto que contiene Ti^{4+} por impregnación. El soporte que contiene titanio puede secarse después para retirar el disolvente y formar un soporte que contenga titanio seco. El secado puede realizarse en un intervalo de temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 300°C, alternativamente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C o alternativamente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 0,1 min a aproximadamente 10 horas, alternativamente de aproximadamente 0,2 min a aproximadamente 5 horas o alternativamente de aproximadamente 30 min a aproximadamente 1 hora. En algunas realizaciones, el secado se lleva a cabo en una atmósfera inerte (por ejemplo, a vacío, He, Ar o gas nitrógeno).

En una realización alternativa, puede aplicarse titanio al soporte por deposición en fase vapor o por impregnación de una disolución no acuosa de titanio. Compuestos de titanio adecuados usados en esta realización incluyen, sin limitación, haluros y alcóxidos de titanio.

El método puede comprender además calcinar el soporte que contiene titanio seco en presencia de aire para oxidar el Ti^{3+} a Ti^{4+} y unir el titanio al soporte y formar un soporte que contiene titanio calcinado y seco. Por ejemplo, el soporte que contiene titanio seco puede ser calcinado en presencia de aire a una temperatura en el intervalo de

aproximadamente 400°C a aproximadamente 1.000°C, alternativamente de aproximadamente 500°C a aproximadamente 900 °C y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 30 horas, alternativamente de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 20 horas, alternativamente de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 12 horas.

El método puede comprender además añadir un compuesto que contiene cromo al soporte que contiene titanio calcinado y seco para formar un Cr/Ti-sílice. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto soluble en agua o un compuesto soluble en hidrocarburos tal como los descritos previamente en la presente memoria y puede ser introducido en el soporte que contiene titanio calcinado y seco usando las técnicas de contacto también descritas previamente en la presente memoria. El Cr/Ti-sílice puede ser secado de nuevo para retirar el disolvente introducido por adición del compuesto que contiene cromo a temperaturas que oscilan de 25°C a aproximadamente 300°C, alternativamente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C o alternativamente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C. En una realización, el Cr/Ti-sílice puede activarse después mediante un segundo paso de calcinación calentándolo en un entorno oxidante para producir un Cr-X que contenga titanio. Tales activaciones pueden llevarse a cabo usando procedimientos y equipo del tipo descrito previamente en la presente memoria (por ejemplo, lecho fluidizado). Por ejemplo, el Cr/Ti-sílice puede ser calcinado en presencia de aire a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 1.000 °C, alternativamente de aproximadamente 500°C a aproximadamente 850°C y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 min a aproximadamente 10 horas, alternativamente de aproximadamente 20 min a aproximadamente 5 horas o alternativamente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 3 horas para producir el Cr-X que contenga titanio.

En otra realización, un método para preparar un catalizador Cr-X que contenga titanio comprende poner en contacto un soporte con un compuesto que contiene cromo para formar una composición soportada sobre Cr. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto soluble en agua o un compuesto soluble en hidrocarburos tal como los descritos previamente en la presente memoria y puede ser introducido en el soporte usando las técnicas de contacto también descritas previamente en la presente memoria. La composición soportada sobre Cr puede ser secada para retirar el disolvente a temperaturas que oscilan de aproximadamente 25°C a aproximadamente 300°C, alternativamente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C o alternativamente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 0,1 min a aproximadamente 10 horas, alternativamente de aproximadamente 0,2 min a aproximadamente 5 horas, alternativamente de aproximadamente 30 min a aproximadamente 1 hora, formándose de ese modo una composición soportada sobre Cr seca. El método puede comprender además poner en contacto la composición soportada sobre Cr seca con un compuesto que contiene Ti^{3+} y/o un compuesto que contiene Ti^{4+} para formar un Cr/Ti-sílice. El compuesto que contiene Ti^{3+} puede ser puesto en contacto con la composición soportada sobre Cr seca usando cualquiera de las técnicas de contacto descritas previamente en la presente memoria. En una realización, la composición soportada sobre Cr seca se pone en contacto con un compuesto que contiene Ti^{3+} por impregnación con una disolución acuosa de sal de Ti^{3+} para formar un Cr/Ti-sílice. El método comprende además activar el Cr/Ti-sílice por secado y/o calcinación del Cr/Ti-sílice en presencia de aire para oxidar el Ti^{3+} a Ti^{4+} y unir el titanio a la sílice. Tales activaciones pueden llevarse a cabo usando procedimientos y equipo del tipo descrito previamente en la presente memoria (por ejemplo, lecho fluidizado). Por ejemplo, el Cr/Ti-sílice puede ser calentado en presencia de aire a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 1.000°C, alternativamente de aproximadamente 500°C a aproximadamente 850°C y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 min a aproximadamente 10 horas, alternativamente de aproximadamente 20 min a aproximadamente 5 horas, alternativamente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 3 horas para producir el catalizador Cr-X que contenga titanio.

En otra realización, un método para preparar un catalizador comprende poner en contacto un soporte del tipo descrito en la presente memoria con un compuesto que contiene Ti^{3+} y/o un compuesto que contiene Ti^{4+} y un compuesto que contiene cromo para formar un soporte metalado. El contacto del soporte con el compuesto que contiene Ti^{3+} y/o compuesto que contiene Ti^{4+} y compuesto que contiene cromo puede ser simultáneo; alternativamente, el contacto puede llevarse a cabo de manera secuencial (por ejemplo, Ti^{3+} y/o Ti^{4+} seguido por Cr o viceversa). El compuesto que contiene Ti^{3+} y/o compuesto que contiene Ti^{4+} y compuesto que contiene cromo puede ser de los tipos descritos previamente en la presente memoria y pueden introducirse en el soporte (por ejemplo, sílice de baja superficie específica) usando las técnicas de puesta en contacto también descritas previamente en la presente memoria para formar una sílice metalada. La sílice metalada puede ser secada para retirar el disolvente a temperaturas que oscilan de aproximadamente 25°C a aproximadamente 300°C, alternativamente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 200°C o alternativamente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 0,1 min a aproximadamente 10 horas, alternativamente de aproximadamente 0,2 min a aproximadamente 5 horas, alternativamente de aproximadamente 30 min a aproximadamente 1 hora, formándose de ese modo una sílice metalada seca. En una realización, la sílice metalada seca puede activarse después mediante un paso de calcinación calentándola en un entorno oxidante. Tales activaciones pueden llevarse a cabo usando procedimientos y equipo del tipo descrito previamente en la presente memoria (por ejemplo, lecho fluidizado). Por ejemplo, la sílice metalada seca puede ser calentada en presencia de aire a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400°C a aproximadamente 1.000°C, alternativamente de aproximadamente 500°C a aproximadamente 850°C y durante un tiempo de aproximadamente 1 min a aproximadamente 10 horas, alternativamente de aproximadamente 20 min a aproximadamente 5 horas, alternativamente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 3 horas para producir el catalizador Cr-X que contenga titanio.

En las realizaciones en las que se forma un catalizador Cr-X que contiene titanio, la cantidad de titanio utilizada puede ser suficiente para proporcionar un porcentaje de titanio de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 10 % en peso del catalizador o alternativamente de aproximadamente un 0,5 % a aproximadamente un 8 %, alternativamente de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 5 %). En la presente memoria, el porcentaje de titanio se refiere al porcentaje final de titanio asociado al material de soporte por peso total del material después de todas las etapas del tratamiento.

Alternativamente, en realizaciones en las que se forma un catalizador Cr-X que contiene titanio, la cantidad de titanio utilizada puede ser suficiente para proporcionar una distribución de titanio mayor que aproximadamente 2 átomos de titanio por nm^2 de soporte, alternativamente mayor que aproximadamente 2,5 átomos de titanio por nm^2 de soporte o alternativamente mayor que aproximadamente 3 átomos de titanio por nm^2 de soporte.

Se considera que la(s) temperatura(s)a la(s) que la composición que comprende cromo, titanio y sílice (por ejemplo, Cr/Ti-sílice, sílice metalada) se activa para formar un catalizador activado puede(n) ajustarse para conseguir un resultado deseado por el usuario. Por ejemplo, si la activación de la composición que comprende cromo, titanio y sílice se usa para satisfacer una condición para la preparación de un LCBP (por ejemplo, una modificación de clase A), la activación puede llevarse a cabo calentando el catalizador que comprende cromo, titanio y sílice a temperaturas menores que aproximadamente 650°C, alternativamente menores que aproximadamente 625°C o alternativamente menores que aproximadamente 600°C. En una realización alternativa, si la activación de la composición que comprende cromo, titanio y sílice se usa para satisfacer una condición para la preparación de un LCBP (por ejemplo, una modificación de clase A), la activación puede llevarse a cabo calentando el catalizador que comprende cromo, titanio y sílice a temperaturas mayores que aproximadamente 700°C, alternativamente mayores que aproximadamente 800°C o alternativamente mayores que aproximadamente 850°C.

En una realización, un catalizador para uso en la preparación de un LCBP presenta actividad catalítica mayor que aproximadamente 750 gramos de producto polimérico por gramo de catalizador usado (g/g), alternativamente mayor que aproximadamente 1000 g/g, alternativamente mayor que aproximadamente 1500 g/g o alternativamente mayor que aproximadamente 2000 g/g.

En una realización, se prepara un LCBP del tipo descrito en la presente memoria por una metodología que emplea un catalizador Cr-X y una modificación de clase A. En una realización, la modificación de clase A comprende activar el catalizador Cr-X a una temperatura menor que aproximadamente 650°C como se describió previamente en la presente memoria. En una realización, la modificación de clase A comprende ajustar la cantidad de Cr en el soporte (por ejemplo, sílice de baja superficie específica) para proporcionar una distribución de cromo mayor que aproximadamente 2 átomos de cromo por nm^2 de soporte, como se describió previamente en la presente memoria. En una realización, la modificación de clase A comprende incorporar titanio en el catalizador de Cr-X para formar un catalizador de Cr-X que contenga titanio, como se describió previamente en la presente memoria.

Las modificaciones de clase A descritas en la presente memoria dan como resultado catalizadores que pueden emplearse convenientemente en un método de polimerización de olefinas. Los catalizadores de la presente descripción son adecuados para uso en cualquier método de polimerización de olefinas, usando varios tipos de reactores de polimerización. En una realización, un polímero de la presente descripción se produce por cualquier método de polimerización de olefinas, usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros y/o copolímeros. Los homopolímeros y/o copolímeros producidos en el reactor pueden referirse como resina y/o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen, pero no se limitan a, aquellos que pueden referirse como reactores discontinuos, de suspensión, de fase gaseosa, de disolución, de alta presión, tubulares, de autoclave u otro reactor y/o reactores. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales y/u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave y/o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos discontinuos y/o continuos. Los procedimientos continuos pueden usar una descarga y/o transferencia de producto intermitentes y/o continuas. Los procedimientos también pueden incluir el reciclado directo parcial o completo de monómero que no ha reaccionado, comonómero que no ha reaccionado, catalizador y/o cocatalizadores, diluyentes y/u otros materiales del procedimiento de polimerización.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o diferente, operados en cualquier configuración adecuada. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un sistema de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia, manual o automática, del polímero de un reactor a reactor o reactores posteriores para polimerización adicional. Alternativamente, la polimerización en múltiples etapas o en múltiples pasos puede tener lugar en un solo reactor, en donde las condiciones se cambien de manera que tenga lugar una reacción de polimerización diferente.

Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser iguales o diferentes de las condiciones de operación de otros reactores cualesquiera implicados en el procedimiento global de producir el polímero de la presente descripción. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero

no limitado a, múltiples reactores en bucle, múltiples reactores de fase gaseosa, una combinación de reactores en bucle y de fase gaseosa, múltiples reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con bucle y/o gas. Los múltiples reactores pueden operarse en serie o en paralelo. En una realización, puede emplearse cualquier disposición y/o cualquier combinación de reactores para producir el polímero de la presente descripción.

Según una realización, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucles. Dichos reactores son habituales y pueden comprender bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, sistema de catalizador y, opcionalmente, cualquier comonómero pueden alimentarse continuamente a un reactor de suspensión de bucles, en donde tiene lugar la polimerización. Generalmente, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y/o 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 vaporizarse súbitamente para retirar los líquidos que comprenden el diluyente del polímero sólido, monómero y/o comonómero. Pueden usarse varias tecnologías para este paso de separación incluyendo, pero no limitado a, vaporización súbita que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica bien en un ciclón o hidrociclón; separación por centrifugación u otro método apropiado de separación.

Procedimientos de polimerización en suspensión típicos (también conocidos como procedimientos de formación de partículas) como se describe en las patentes de EE. UU. números 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415, por ejemplo.

Los diluyentes adecuados usados en la polimerización de suspensión incluyen, pero no están limitados a, el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que sean líquidos en las condiciones de la reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no están limitados a, 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 a granel en las que no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de EE. UU. número 5.455.314.

Según otra realización más, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contenga uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede tomarse del lecho fluidizado y reciclarse de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto de polímero puede tomarse del reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores en fase de gas pueden comprender un procedimiento para la polimerización en fase de gas en múltiples pasos de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase de gas independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gaseosa se describe en las patentes de EE. UU. números 4.588.790, 5.352.749 y 5.436.304.

Según otra realización más, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede estar contenido en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador pueden estar contenidos en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas pueden entremezclarse para la polimerización. Pueden emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones óptimas para la reacción de polimerización.

Según otra realización más, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprenda un diluyente orgánico o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en la 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 disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes a lo largo de la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

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

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades al polímero incluyen, pero no se limitan, a temperatura, presión, tipo y cantidad de catalizador o cocatalizador y las concentraciones de diversos agentes reaccionantes. La temperatura de la polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. Las temperaturas de polimerización

adecuadas pueden ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización, según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, y/o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización y/o procedimiento de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán según el reactor y el procedimiento de polimerización. La presión para la polimerización en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor que 6.895 kPa (1.000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa es normalmente a aproximadamente 1.379 kPa (200 psig) - 3.447 kPa (500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se opera generalmente a aproximadamente 138 MPa (20.000 psig) a 517,1 MPa (75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden operar en una región supercrítica que ocurre a generalmente mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

En una realización, el LCBP se prepara por una metodología que emplea un catalizador Cr-X y una modificación de clase B. En una realización, la modificación de clase B comprende proporcionar que la concentración de monómero presente en el reactor sea menor que aproximadamente 1 mol/litro (mol/L), alternativamente menor que aproximadamente 0,75 mol/litro o alternativamente menor que aproximadamente 0,5 mol/L. Los ejemplos de monómeros adecuados para uso en la presente descripción incluyen, sin limitación, monoolefinas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono por molécula tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización, el monómero comprende etileno. En las realizaciones en donde el monómero es un gas (por ejemplo, etileno), la reacción de polimerización u oligomerización puede llevarse a cabo bajo una presión de gas de monómero. Cuando la reacción de polimerización u oligomerización produce polietileno o alfaolefinas, la presión de la reacción puede ser la presión de etileno monómero. En algunas realizaciones, la presión de etileno puede ser mayor que 0 psig (0 KPa); alternativamente, mayor que 50 psig (344 KPa); alternativamente, mayor que 100 psig (689 KPa) o alternativamente, mayor que 150 psig (1,03 MPa). En otras realizaciones, la presión de etileno puede oscilar de 0 psig (0 KPa) a 5.000 psig (34,5 MPa); alternativamente, 50 psig (344 KPa) a 4.000 psig (27,6 MPa); alternativamente, 100 psig (689 KPa) a 3.000 psig (20,7 MPa) o alternativamente, 150 psig (1,03 MPa) a 2.000 psig (13,8 MPa). En algunos casos cuando el etileno es el monómero, los gases inertes pueden formar una porción de la presión total de la reacción. En los casos en que los gases inertes forman una porción de la presión de la reacción, las presiones de etileno previamente indicadas pueden ser las presiones parciales de etileno aplicables de la reacción de polimerización u oligomerización. En la situación en que el monómero proporcione todo o una porción de la presión de la reacción de polimerización u oligomerización, la presión del sistema de la reacción puede disminuir a medida que se consume el monómero gaseoso. En esta situación, puede añadirse monómero gaseoso adicional y/o gas inerte para mantener una presión deseada de la reacción de polimerización u oligomerización. En las realizaciones, puede añadirse monómero gaseoso adicional a la reacción de polimerización u oligomerización a una velocidad establecida (por ejemplo, para un reactor de flujo continuo), a diferentes velocidades (por ejemplo, para mantener una presión del sistema establecida en un reactor discontinuo). En otras realizaciones, puede permitirse que disminuya la presión de la reacción de polimerización u oligomerización sin añadir monómero gaseoso adicional y/o gas inerte.

En una realización, la modificación de clase B comprende emplear un cocatalizador en la reacción para la producción del LCBP. Generalmente, el cocatalizador puede ser cualquier compuesto organometálico capaz de activar al catalizador (por ejemplo, Cr-X) para polimerizar u oligomerizar olefinas. Los cocatalizadores adecuados pueden incluir, sin limitación, alquilos metálicos, arilos metálicos, alquil-arilos metálicos, monoméricos u oligoméricos, que comprendan al menos uno de los metales seleccionados del grupo que consiste en: B, Al, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs, Zn, Cd y Sn. En las realizaciones, el cocatalizador puede seleccionarse del grupo que consiste en: compuestos de organoaluminio, compuestos de organoboro, compuestos de organolitio o sus mezclas. En algunas realizaciones, el cocatalizador puede ser un compuesto de organoaluminio. Los compuestos de organoaluminio aplicables pueden incluir, sin limitación, trialquilaluminios, haluros de alquilaluminio, alumoxanos o sus mezclas. En algunas realizaciones, el compuesto de organoaluminio puede ser trimetilaluminio, trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cianuro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, triisobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), isobutilalumoxanos, t-butilalumoxanos o sus mezclas. En otras realizaciones, los compuestos de organoaluminio pueden incluir, sin limitación, metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), isobutilalumoxanos, t-butilalumoxanos o sus mezclas. En otras realizaciones, el cocatalizador puede ser, metilalumoxano, metilalumoxano modificado o sus mezclas. En otras realizaciones, el cocatalizador puede ser metilalumoxano, metilalumoxano modificado o sus mezclas. En otras realizaciones más, el cocatalizador puede ser metilalumoxano; alternativamente metilalumoxano modificado; isobutilalumoxano (IBAO) o alternativamente trialquilaluminio parcialmente hidrolizado.

En una realización, el cocatalizador comprende un compuesto representado por la fórmula general AlR_3 o BR_3. Alternativamente, el cocatalizador es trietilboro (TEB). El cocatalizador puede estar presente en el reactor en una cantidad mayor que aproximadamente 1 ppm, alternativamente mayor que aproximadamente 5 ppm o alternativamente mayor que aproximadamente 8 ppm basado en el peso de disolvente o diluyente en sistemas que emplean dicho disolvente o diluyente. Cuando no se usa disolvente o diluyente, puede impregnarse el catalizador (por ejemplo, Cr-X) con el cocatalizador en una cantidad que proporcione una relación en moles de cocatalizador a cromo en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 100:1, alternativamente de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 50:1 o de aproximadamente 1:1 a 10:1.

En una realización, un método para preparar un LCBP del tipo descrito en la presente memoria comprende emplear un catalizador de Cr-X y al menos una modificación de clase A, alternativamente un catalizador de Cr-X y al menos una modificación de clase B o alternativamente un catalizador de Cr-X, al menos una modificación de clase A y al menos una modificación de clase B. Por ejemplo, un método para preparar un LCBP del tipo descrito en la presente memoria puede comprender emplear un catalizador de Cr-X en donde el catalizador de Cr-X ha sido activado a una temperatura menor que aproximadamente 650°C.

Alternativamente, un método para preparar un LCBP del tipo descrito en la presente memoria pueden comprender emplear un catalizador de Cr-X en donde el catalizador de Cr-X ha sido activado a una temperatura menor que aproximadamente 650°C y la cantidad de Cr presente en el reactor ha sido ajustada para proporcionar una distribución de cromo mayor que aproximadamente 2 átomos de cromo por nm^2 de soporte.

Alternativamente, un método para preparar un LCBP del tipo descrito en la presente memoria comprende emplear un catalizador de Cr-X en donde el catalizador de Cr-X ha sido activado a una temperatura menor que aproximadamente 650°C, la cantidad de Cr presente en el reactor ha sido ajustada para proporcionar una distribución de cromo mayor que aproximadamente 2 átomos de cromo por nm^2 de soporte y se ha incorporado titanio al catalizador Cr-X.

Alternativamente, un método para preparar un LCBP del tipo descrito en la presente memoria puede comprender emplear un catalizador de Cr-X en donde el catalizador de Cr-X ha sido activado a una temperatura menor que aproximadamente 650°C, la cantidad de Cr presente en el reactor ha sido ajustada para proporcionar una distribución de cromo mayor que aproximadamente 2 átomos de cromo por nm^2 de soporte, se ha incorporado titanio al catalizador Cr-X y la concentración de monómero presente en el reactor es menor que aproximadamente 1 mol/litro (mol/L).

Alternativamente, un método para preparar un LCBP del tipo descrito en la presente memoria puede comprender emplear un catalizador de Cr-X en donde el catalizador de Cr-X ha sido activado a una temperatura menor que aproximadamente 650°C, la cantidad de Cr presente en el reactor ha sido ajustada para proporcionar una distribución de cromo mayor que aproximadamente 2 átomos de cromo por nm^2 de soporte, se ha incorporado titanio al catalizador Cr-X, la concentración de monómero presente en el reactor es menor que aproximadamente 1 mol/litro y está presente un cocatalizador en la reacción.

Alternativamente, un método para preparar un LCBP del tipo descrito en la presente memoria puede comprender emplear un catalizador de Cr-X en donde el catalizador de Cr-X ha sido activado a una temperatura menor que aproximadamente 650°C y un cocatalizador que comprende TEB presente en las cantidades previamente descritas en la presente memoria. En una realización, las metodologías descritas en la presente memoria se usan para producir un LCBP del tipo descrito en la presente memoria.

En una realización, un LCBP del tipo descrito en la presente memoria se caracteriza por una densidad de aproximadamente 0,90 g/cm^3 a aproximadamente 0,97 g/cm^3, alternativamente de aproximadamente 0,93 g/cm^3 a aproximadamente 0,97 g/cm^3, alternativamente, de aproximadamente 0,92 g/cm^3 a aproximadamente 0,965 g/cm^3 o alternativamente, de aproximadamente 0,93 g/cm^3 a aproximadamente 0,96 g/cm^3 como se determina según ASTM D1505.

En una realización, un LCBP producido usando un catalizador del tipo descrito en la presente memoria tiene un índice de fusión, IF, en el intervalo de aproximadamente 0 dg/min a aproximadamente 100 dg/min, alternativamente, de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 10 dg/min, alternativamente, de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 3,0 dg/min o alternativamente, de aproximadamente 0,2 dg/min a aproximadamente 2,0 dg/min. El índice de fusión (IF) se refiere a la cantidad de un polímero que puede forzarse a través de un orificio de un reómetro de extrusión con un diámetro de 0,21 cm (0,0825 pulgadas) cuando se somete a una fuerza de 2.160 gramos en diez minutos a 190°C, como se determina según ASTM D 1238.

La distribución de peso molecular (DPM) del LCBP puede caracterizarse por la relación del peso molecular promedio ponderal (M_p) al peso molecular promedio numérico (M_n), que también se refiere como el índice de polidispersidad (IPD) o más simplemente como polidispersidad. El peso molecular promedio numérico, M_n, es el promedio común de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculado midiendo el peso molecular de n moléculas de polímero, sumando los pesos y dividiendo por n. El peso molecular promedio ponderal, M_p, describe la distribución de peso molecular de una composición de polímero y se calcula según la ecuación 1:

$$\bar{M}_p = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \qquad (1)$$

en la que N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i. Un LCBP del tipo descrito en la presente memoria se puede caracterizar por una amplia distribución de peso molecular de manera que el IPD sea igual que, o mayor que, aproximadamente 10, alternativamente mayor que aproximadamente 15, alternativamente mayor que aproximadamente 20 o alternativamente mayor que aproximadamente 25.

Un LCBP del tipo descrito en la presente memoria se puede caracterizar por el grado de ramificación de cadena larga (RCL) presente en el polímero. Se midió la RCL usando la técnica de cromatografía de exclusión por tamaños-dispersión de luz multiángulo (SEC-MALS). Los métodos para la determinación de ramificación de cadena larga y distribución de ramificación de cadena larga como se describen en un artículo de Yu et al., titulado "SEC-MALS method for the determination of long-chain branching and long-chain branching distribution in polyethylene," *Polymer* (2005) volumen: 46, expedido: 14, páginas: 5165-5182.

En una realización, un LCBP del tipo descrito en la presente memoria tiene un contenido de RCL máximo que se determina como el número de RCL por millón de átomos de carbono que se designa λ. En una realización, λ es mayor que aproximadamente 8 RCL por millón de átomos de carbono (LCB/10^6 carbonos), alternativamente mayor que aproximadamente 15 LCB/10^6 carbonos, alternativamente mayor que aproximadamente 20 LCB/10^6 carbonos o alternativamente mayor que aproximadamente 30 LCB/10^6 carbonos. En la presente memoria, el máximo contenido de RCL se refiere a la concentración máxima de RCL como una función del peso molecular. El número de RCL por 10^6 carbonos totales se calcula usando la fórmula 1.000.000*M_0*B/M, donde B es el número de RCL por cadena, M_0 es el peso molecular de la unidad repetitiva, es decir, el grupo metileno, -CH_2-, para PE y M es el peso molecular de una porción de SEC donde se asume que todas las macropartículas en la misma porción de SEC tienen el mismo peso molecular. B se calcula según la siguiente ecuación:

$$g = \frac{6}{B}\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{2+B}{B}\right)^{1/2}\ln\left[\frac{(2+B)^{1/2}+(B)^{1/2}}{(2+B)^{1/2}-(B)^{1/2}}\right]-1\right\}$$

en donde g se define como la relación del radio cuadrado medio de giro de un polímero ramificado al de un polímero lineal del mismo peso molecular. Tanto el radio de giro como el peso molecular se determinaron mediante SEC-MALS.

En una realización, un LCBP del tipo descrito en la presente memoria tiene un contenido de RCL máximo que se determina como el número de RCL por cadena. En una realización, para un LCBP del tipo descrito en la presente memoria B es mayor que aproximadamente 1,0 RCL/cadena, alternativamente mayor que aproximadamente 1,3, alternativamente mayor que aproximadamente 1,5 o alternativamente mayor que aproximadamente 2,0.

En una realización, un LCBP del tipo descrito en la presente memoria muestra un contenido de RCL que se caracteriza por una disminución en la cantidad de RCL a aproximadamente cero en la porción de mayor peso molecular de la distribución de peso molecular. En la presente memoria, la mayor porción de peso molecular de la distribución de peso molecular se refiere a un peso molecular mayor que aproximadamente 10 millones kg/mol.

En una realización, se usa una metodología del tipo descrito en la presente memoria para producir un LCBP caracterizado por un máximo de contenido de ramificación de cadena larga en más de aproximadamente 20 ramas de cadena larga por millón de átomos de carbono y una distribución de peso molecular/IPD mayor que aproximadamente 10, en donde la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en la porción de peso molecular mayor de la distribución de peso molecular.

En una realización, se usa una metodología del tipo descrito en la presente memoria para producir un LCBP caracterizado por un máximo de contenido de ramificación de cadena larga en más de aproximadamente 20 ramas de cadena larga por millón de átomos de carbono y una distribución de peso molecular mayor que aproximadamente 15, en donde la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en la porción de peso molecular mayor de la distribución de peso molecular.

En una realización, se usa una metodología del tipo descrito en la presente memoria para producir un LCBP caracterizado por un máximo de contenido de ramificación de cadena larga en más de aproximadamente 20 ramas de cadena larga por millón de átomos de carbono, un máximo de contenido de ramificación de cadena larga en más de aproximadamente 1,0 rama de cadena larga por cadena y una distribución de peso molecular mayor que aproximadamente 10, en donde la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en la porción de peso molecular mayor de la distribución de peso molecular.

En una realización, se usa una metodología del tipo descrito en la presente memoria para producir un LCBP caracterizado por un máximo de contenido de ramificación de cadena larga en más de aproximadamente 25 ramas de cadena larga por millón de átomos de carbono y una distribución de peso molecular mayor que aproximadamente 15, en donde la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en la porción de peso molecular mayor de la distribución de peso molecular.

En una realización, se usa una metodología del tipo descrito en la presente memoria para producir un LCBP caracterizado por un máximo de contenido de ramificación de cadena larga en más de aproximadamente 30 ramas de cadena larga por millón de átomos de carbono y una distribución de peso molecular mayor que aproximadamente 15, en donde la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en la porción de peso molecular mayor de la distribución de peso molecular.

En una realización, se usa una metodología del tipo descrito en la presente memoria para producir un LCBP caracterizado por un máximo de contenido de ramificación de cadena larga en más de aproximadamente 8 ramas de cadena larga por millón de átomos de carbono y una distribución de peso molecular mayor que aproximadamente 15, en donde la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en la porción de peso molecular mayor de la distribución de peso molecular.

En una realización, se usa una metodología del tipo descrito en la presente memoria para producir un LCBP caracterizado por un máximo de contenido de ramificación de cadena larga en más de aproximadamente 8 ramas de cadena larga por millón de átomos de carbono, una distribución de peso molecular mayor que aproximadamente 20, en donde la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en la porción de peso molecular mayor de la distribución de peso molecular.

En una realización, se usa una metodología del tipo descrito en la presente memoria para producir un LCBP caracterizado por un máximo de contenido de ramificación de cadena larga en más de aproximadamente 1 rama de cadena larga por cadena y una distribución de peso molecular mayor que aproximadamente 10, en donde la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en la porción de peso molecular mayor de la distribución de peso molecular.

Las resinas de polímero producidas como se describe en la presente memoria (es decir, los LCBP) pueden conformarse en artículos de fabricación o artículos de uso final usando técnicas conocidas en la técnica tales como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformado y fundición. Por ejemplo, una resina de polímero puede extruirse en una lámina, que se termoconforma entonces en un artículo de uso final tal como un contenedor, una copa, una bandeja, un palé, un juguete o un componente de otro producto. Ejemplos de otros artículos de uso final en los que pueden conformarse las resinas de polímero incluyen tuberías, películas, botes, fibras, etcétera.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan como realizaciones particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventajas de esta. Se entiende que los ejemplos se proporcionan como ilustración y no se pretende que limiten la memoria descriptiva o las reivindicaciones siguientes de ninguna manera.

Los catalizadores Cr-X del tipo descrito en la presente memoria se prepararon y se usaron en la formación de un LCBP del tipo descrito en la presente memoria. El cromo en la forma de acetato de cromo se impregnó sobre una sílice de baja superficie específica de metanol a una carga de aproximadamente 1,2 Cr/nm^2. Las sílices de baja superficie específica usadas fueron SYLOX SD o SM500 que están comercialmente disponibles en W. R. Grace. SYLOX SD tiene una superficie específica de aproximadamente 100 m^2/g y un volumen de poro de 1,2 mL/g. Se indica que SYLOX SD es un "híbrido" entre gel de sílice y sílice precipitada. En otro experimento, se usó una sílice precipitada, SM500. SM500 tiene una superficie específica de 102 m^2/g y un volumen de poro de 1,1 mL/g. La sílice impregnada con cromo se secó después en un horno a vacío a 100°C durante 12 horas. Los catalizadores de Cr/sílice-titania se fabricaron secando primero la sílice SYLOX SD impregnada con Cr a 200°C durante la noche, impregnando después tetraisopropóxido de titanio de heptano seco a un nivel de 3 % en peso de titanio, evaporando después el disolvente. Finalmente, cada catalizador seco se clasificó por un tamiz de malla 35.

Para activar el catalizador, se pusieron aproximadamente 10 gramos en un tubo de cuarzo de 4,5 cm equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Si bien el catalizador estaba soportado sobre el disco, se insufló aire seco por el disco a una velocidad lineal de 3,0 cm/s. Se encendió entonces un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y la temperatura se elevó a la velocidad de 400°C/h hasta la temperatura deseada, normalmente 800°C. A esa temperatura, se dejó que la sílice fluidizara durante tres horas en el aire seco. Después, se recogió el catalizador y se almacenó en nitrógeno seco, donde se protegió de la atmósfera hasta que estuvo listo para ensayo.

También se llevaron a cabo experimentos comparativos usando el catalizador de Cr-sílice HA30W cuyo soporte presenta una superficie específica de 500 m^2/g y un volumen de poro de 1,6 mL/g o 969MPT que es también un catalizador de Cr-sílice con una superficie soportada de 300 m^2/g y un volumen de poro de 1,6 mL/g.

Se realizaron operaciones de polimerización en un reactor de acero inoxidable de 2,65 litros provisto de agitador marino rotando a 52 rad/s (500 rpm). El reactor estaba rodeado por una camisa de acero inoxidable por la que circulaba una corriente de agua caliente que permitía el control preciso de la temperatura dentro de medio grado centígrado, con la ayuda de instrumentos de control electrónicos. A menos que se indique de otro modo, primero se cargó una pequeña cantidad (típicamente 0,05 g a 0,25 g) del catalizador sólido en nitrógeno en el reactor seco. A continuación, se añadieron 1,2 litros de isobutano líquido y se calentó el reactor a la temperatura establecida estándar de 80°C. A medio camino durante la adición de isobutano, se añadió trietilaluminio hasta igualar 0,5 ppm del isobutano (excepto en el experimento 4 donde se usaron 10 ppm de trietilaluminio o trietilboro). Finalmente, se añadió etileno al reactor para igualar la presión deseada, normalmente 2,76 MPa (400 psig), que se mantuvo durante el experimento. Se agitó la suspensión durante el tiempo especificado, normalmente aproximadamente una hora y se anotó la velocidad de polimerización 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. Después se retiró y se secó el polvo de polímero seco. Se determinó la actividad de este peso y el tiempo medido.

Ejemplo 1

El catalizador A fue un catalizador de Cr/sílice preparado usando sílice SYLOX-SD obtenida en W. R. Grace. Esta sílice se describe como un híbrido entre sílice precipitada y gelificada y como siendo "reforzada". Tiene una superficie específica de aproximadamente 105 m^2/g y un volumen de poro de aproximadamente 1,2 mL/g. Esta sílice se impregnó después con una disolución acuosa de acetato crómico para tener una distribución de cromo de 1,2 Cr/nm^2. Después se calcinó a 550°C y en un experimento comparativo aparte a 800°C. Estos catalizadores se usaron para polimerizar etileno a 80°C, 2,76 (400 psig), y 0,5 ppm de trietilaluminio, como se describió anteriormente. El primer catalizador (550°C) produjo una actividad de 0,6 kg PE/g/h y el segundo (800°C) produjo una actividad de 1,6 kg PE/g/h. Se analizó el polímero de polietileno por mediciones con SEC-MALS que se presentan en la figura 1. La figura 1 demuestra la amplia distribución de peso molecular y también el alto contenido en RCL, cuando se mide por millón de carbonos o por cadena. La polidispersidad (es decir, el peso molecular promedio ponderal (M_p) dividido por el peso molecular promedio numérico M_n o M_p/M_n) fue 12,2 cuando se calcinó el catalizador a 800°C y 26,6 cuando se calcinó el catalizador a 550°C.

El catalizador B fue un catalizador de Cr/sílice-titania preparado secando primero la sílice SYLOX SD impregnada con Cr a 200°C durante la noche, impregnando después tetraisopropóxido de titanio de disolución de heptano seco a un nivel de 3 % en peso de Ti, evaporando después el disolvente. Finalmente, el catalizador seco se clasificó por un tamiz de malla 35. El catalizador de Cr-sílice que contenía titanio tenía SYLOX-SD como soporte y una distribución de cromo de 1,2 Cr/nm^2. Se activó el catalizador B primero a 800°C y se analizó la polimerización de etileno como se describió anteriormente, usando las mismas condiciones (80°C, 2,76 MPa (400 psig), 0,5 ppm de TEA). Produjo una actividad de 2,8 kg PE/g/h. Otro ejemplo de catalizador B también se activó a 550°C y después se analizó la actividad de la polimerización en condiciones similares. Produjo una actividad de 1,6 kg PE/g/h. Se llevaron a cabo mediciones por SEC-MALS en los dos polímeros y se presentan en la figura 2. La distribución de peso molecular de las muestras producidas usando catalizador B se ensanchó por el titanio que producía una polidispersidad de 21,7 cuando se calcinó el catalizador a 800°C y 27,6 cuando se calcinó el catalizador a 550°C. Estos resultados demuestran que el efecto de incluir titanio en el catalizador es aumentar el contenido en RCL y ensanchar la distribución de peso molecular.

El catalizador C y el catalizador D son catalizadores comparativos de Cr-sílice. Se preparó catalizador C usando la sílice precipitada Grace SM500 como soporte, con una superficie específica de aproximadamente 100 m^2/g, que se impregnó con suficiente cromo para proporcionar una distribución de cromo de 1,2 Cr/nm^2 y se calcinó a 700°C. El catalizador D fue el catalizador de Cr-sílice 969MPI, con una superficie específica de aproximadamente 300 m^2/g, que contenía 0,4 Cr/nm^2 y se calcinó a 850°C. Cada catalizador se usó después para polimerizar etileno a (80°C, 2,07 MPa (300 psig), 0,5 ppm de TEA) con concentraciones de etileno que oscilan desde 0,9 mol/L. El catalizador C produjo una actividad de 0,1 kg PE/g/h y polímero con una polidispersidad de 10,9, mientras el catalizador D produjo una actividad de 0,5 kg PE/g/h y polímero con una polidispersidad de 9,4. Las mediciones por SEC-MALS se presentan en la figura 3 en ambos polímeros. Una comparación de la figura 3 a la figura 1 y la figura 2 demuestra las distribuciones de peso molecular ensanchadas observadas para los catalizadores con una baja superficie específica, soporte altamente reforzado.

Ejemplo 2 (comparativo)

El efecto de la superficie específica de la sílice en el catalizador sobre RCL se investigó más. El catalizador E fue un catalizador de Cr-sílice preparado usando SYLOX-SD, con un volumen de poro de aproximadamente 1,2 mL/g y una superficie específica de aproximadamente 105 m^2/g, como el soporte que se impregnó con suficiente cromo para proporcionar una distribución de cromo de 1,2 Cr/nm^2. El catalizador F usó sílice W. R. Grace grado 952, con un tamaño de poro de 1,6 mL/g y una superficie específica de 300 m^2/g, impregnado con una cantidad similar de cromo. El catalizador G usó W. R. Grace grado HA30W, con un volumen de poro de 1,6 mL/g y una superficie específica de aproximadamente 500 m^2/g, también impregnado con una cantidad similar de cromo. El catalizador F es similar al catalizador D. Los catalizadores E, F y G fueron calcinados a 800°C y analizados en cuanto a actividad de polimerización. Los polímeros se prepararon usando estos catalizadores de Cr-X del tipo descrito en la presente memoria (es decir, catalizador E) a 80°C, 2,76 MPa (400 psig), 0,5 ppm de TEA. El catalizador E produjo polímeros con una polidispersidad de 12,2 y el catalizador F y el catalizador G produjeron polímeros con polidispersidades de 13,3 y 11,9, respectivamente. Los resultados se presentan en la figura 4.

Ejemplo 3 (comparativo)

Se investigó el efecto de modificar la concentración de cromo sobre el contenido de RCL de los polímeros. Se preparó catalizador H impregnando SYLOX-SD con acetato crómico para proporcionar una distribución de cromo de 3,5 Cr/nm^2. El soporte impregnado se calcinó después a 800°C como se describió anteriormente. Cuando se analizó la actividad de polimerización de etileno el catalizador H produjo una actividad de 2,3 kg PE/g/h y polímero con una polidispersidad de 10,1, como se muestra en la figura 5. Con referencia a la figura 5, el polímero producido a partir de catalizador H mostró un contenido en RCL que fue máximo en más de 40 ramas por millón de carbonos y más de

2,0 ramas por cadena.

Ejemplo 4 (comparativo)

Se investigó el efecto de polimerizar en presencia de un cocatalizador sobre el contenido en RCL de los polímeros. En dos operaciones separadas, se analizó catalizador A (800°C) con 10 ppm de trietilaluminio (basado en el peso del diluyente de isobutano) o con 10 ppm de trietilboro añadido al reactor. En las dos condiciones de reacción, los catalizadores fueron bastante activos, proporcionando actividades de 1,8 y 3,3 kg PE/g/h, respectivamente. Produjeron polímero con una distribución de PM ensanchada (polidispersidades de 16,1 y 17,5, respectivamente). Los resultados de SEC-MALS en estos polímeros se presentan en la figura 6. Con referencia a la parte superior de la figura 6, los resultados demuestran que ambos cocatalizadores extendieron el lado de peso molecular alto de la distribución de peso molecular. Con referencia a la parte superior de la figura 6, los resultados indican que los cocatalizadores no parecen haber aumentado la cantidad de RCL. Sin embargo, el máximo de RCL se ha desplazado a mayor peso molecular. En la parte del fondo de la figura 6, donde la RCL se representa gráficamente por cadena, se observó que la RCL había sido desplazada a mayor peso molecular demostrando que la RCL/cadena es bastante alta cuando se usan cocatalizadores. Por ejemplo, el polímero producido usando trietilboro muestra un máximo de RCL de aproximadamente 2 ramas por cadena. Obsérvese también que el contenido en RCL parece haber sido desplazado a mayor peso molecular por el uso de cocatalizadores, que produce mayores niveles de elasticidad reológica.

Ejemplo 5 (comparativo)

Se investigó el efecto de polimerizar en presencia de una concentración de monómero baja sobre el contenido en RCL de los polímeros. Se usó catalizador F para polimerizar etileno en concentraciones variables de etileno, incluyendo tan baja como 0,2 moles/L de etileno. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 80°C con 0,5 ppm de TEA. Los resultados de este experimento se resumen, junto con todos los previos experimentos, en la tabla 1 a continuación. La figura 7 representa el efecto de variar la concentración de monómero de etileno sobre el contenido de RCL. La baja concentración de etileno fue eficaz en elevar el nivel de RCL, pero también disminuyó la actividad más.

Tabla 1

Ejemplo/catalizador	Experimento	Actividad	Mp	M_p/M_n	RCL máxima
	Catalizador y condiciones de operación	Kg PE/h	Kg/mol		RCL/10^6 átomos de carbono totales
Ej. 1/Catalizador A*	Cr/SiO_2, 550°C	0,6	543	26,6	10
Ej. 1/Catalizador A	Cr/SiO_2, 800°C	1,6	380	12,2	24
Ej. 1/Catalizador B	Cr/SiO_2-TiO_2 550°C	1,6	300	21,7	23
Ej. 1/Catalizador B*	Cr/SiO_2-TiO_2 800°C	2,8	218	27,6	35
Ej. 1/Catalizador C	Cr/SiO_2, SM500, 800°C	0,1	286	10,9	28
Ej. 1/Catalizador D	Cr/SiO_2, 800°C, 300 m^2/g	0,5	262	9,4	10
Ej. 2/Catalizador G	Cr/SiO_2, 800°C, 500 m^2/g	2,4	389	11,9	1,5
Ej. 2/Catalizador F	Cr/SiO_2, 800°C, 300 m^2/g	3,4	345	13,3	15
Ej. 2/Catalizador E	Cr/SiO_2, 800°C, 100 m^2/g	1,6	423	12,2	27
Ej. 3/Catalizador H	Cr/SiO_2, 3,5 Cr/nm^2, 800°C	2,3	355	10,1	43
Ej. 4/Catalizador A	Cr/SiO_2, 800°C, BEt_3	3,3	481	17,5	24
Ej. 4/Catalizador A	Cr/SiO_2, 800°C, $AlEt_3$	1,8	460	16,1	24
Ej. 5/Catalizador F	Cr/SiO_2, 800°C, 300 m^2/g, 0,2 mol/L	0,9	308	9,9	19
Ej. 5/Catalizador F	Cr/SiO_2, 800°C, 300 m^2/g, 1,6 mol/L	3,4	345	11,6	15
Ej. 5/Catalizador F	Cr/SiO_2, 800°C, 300 m^2/g, 3,1 mol/L	3,6	378	12,1	12

*Ejemplos de la invención. Los otros ejemplos son ejemplos de referencia.

Aunque se han mostrado y descrito varias realizaciones, pueden realizarse modificaciones de las mismas sin apartarse del espíritu y las explicaciones de la descripción. Las realizaciones descritas en la presente memoria son solo ejemplares y no se pretende que sean limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la materia descrita en la presente memoria y están en el alcance de la descripción. Cuando los intervalos o limitaciones numéricos se indican expresamente, debe entenderse que dichos intervalos o limitaciones expresados incluyen intervalos o limitaciones iterativos de una magnitud semejante que se encuentran en los intervalos o limitaciones indicados expresamente (p. ej., de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye 2, 3, 4, etc.; mayor de 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). El uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación se pretende que signifique que se requiere el elemento objeto, o alternativamente, no se requiere. Se pretende que ambas alternativas estén en el alcance de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye, que tiene, etc., debe entenderse que proporciona soporte para términos más estrechos tales como que consiste en, que consiste esencialmente en, comprendido sustancialmente por, etc.

De acuerdo con esto, el alcance de la protección no está limitado por la descripción mostrada anteriormente, sino que solo está limitado por las reivindicaciones que siguen, incluyendo ese alcance todos los equivalentes del contenido de las reivindicaciones. Todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan en la memoria descriptiva como una realización de la presente descripción. Así, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las realizaciones de la presente descripción. La discusión de una referencia en la descripción no es una admisión de que sea técnica anterior a la presente descripción, especialmente cualquier referencia que pueda tener una fecha de publicación después de la fecha de prioridad de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero que tiene un máximo contenido de ramificaciones de cadena larga en más de aproximadamente 8 ramas de cadena larga por millón de átomos de carbono y un índice de polidispersidad mayor que aproximadamente 20, en el que la ramificación de cadena larga disminuye a aproximadamente cero en un peso molecular mayor que aproximadamente 10.000.000 kg/mol.

2. El polímero según la reivindicación 1, en el que el contenido de ramificación de cadena larga se hace máximo en aproximadamente 20 ramas de cadena larga por millón de átomos de carbono.

3. El polímero según la reivindicación 1, en el que el contenido de ramificación de cadena larga se hace máximo en más de aproximadamente 1,0 rama de cadena larga por cadena.

4. El polímero según la reivindicación 1, en el que el polímero comprende polietileno.

5. Un método para polimerizar un monómero que comprende poner en contacto el monómero con un catalizador soportado sobre cromo en condiciones adecuadas para la formación de un polímero y recuperar el polímero, en el que el catalizador soportado sobre cromo comprende un soporte de sílice con una superficie específica menor que aproximadamente 200 m^2/g y en el que el polímero es un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. El polímero según la reivindicación 5, en el que las condiciones adecuadas para la formación de un polímero comprenden además un cocatalizador.

7. El método según la reivindicación 5, en el que el catalizador soportado sobre cromo comprende además titanio.

8. El método según la reivindicación 5, en el que el monómero comprende etileno y el polímero comprende polietileno.

Figura 1

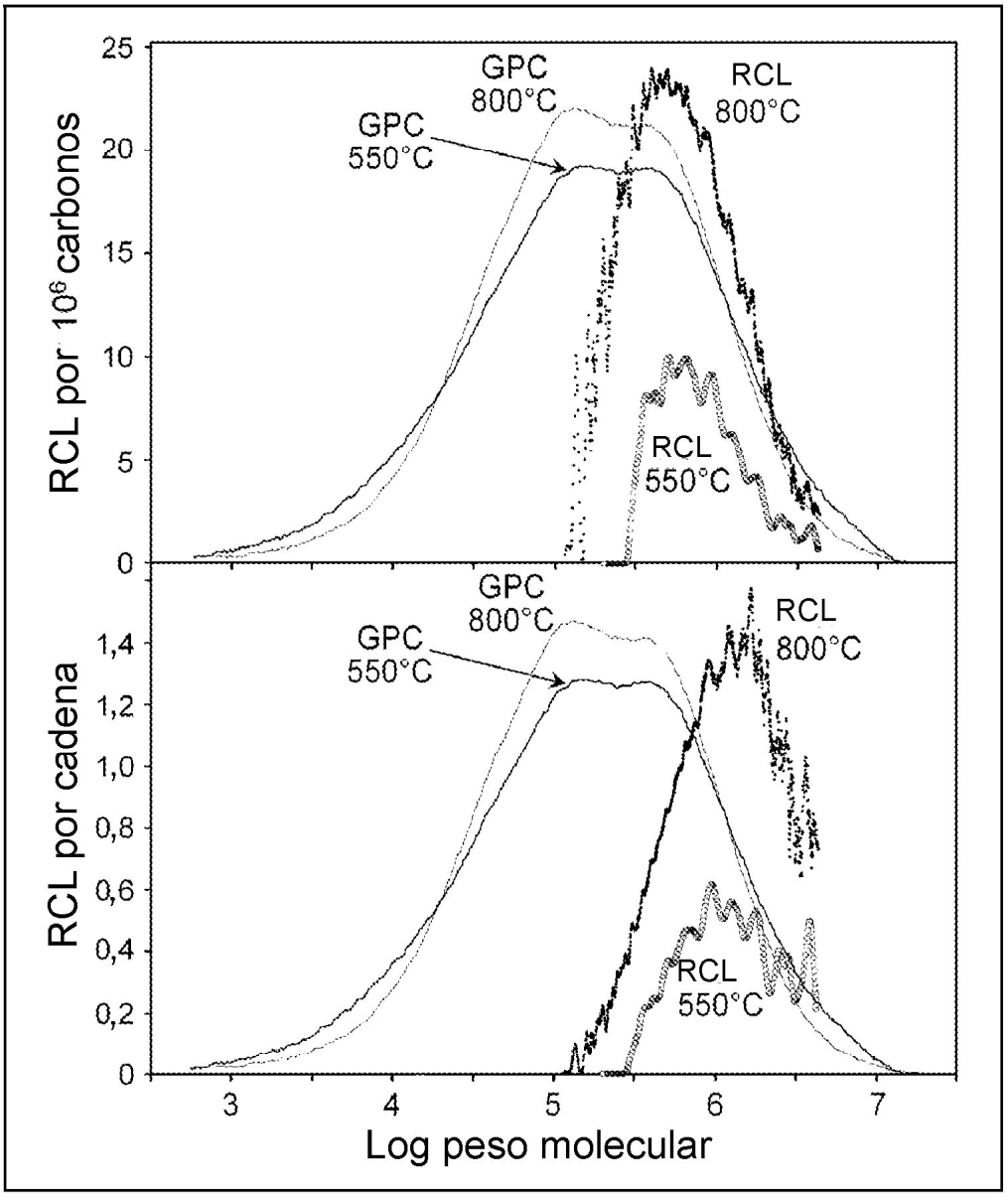

RCL por 10^6 carbonos
25
20
15
10
5
0
GPC 800°C
GPC 550°C
RCL 800°C
RCL 550°C
RCL por cadena
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0
GPC 800°C
GPC 550°C
RCL 800°C
RCL 550°C
3
4
5
6
7
Log peso molecular

Figura 2

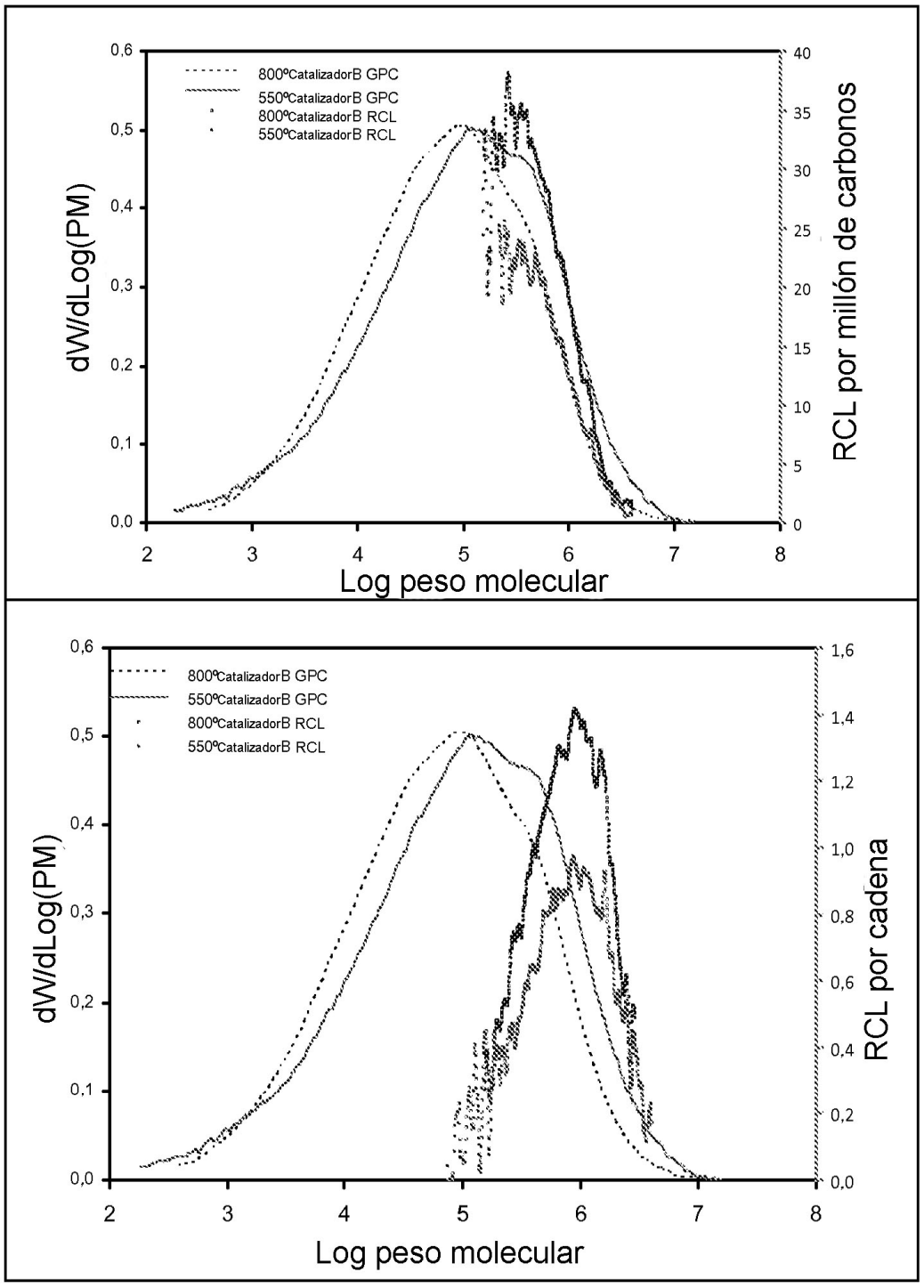

800ºCatalizadorB GPC
550ºCatalizadorB GPC
800ºCatalizadorB RCL
550ºCatalizadorB RCL
dW/dLog(PM)
RCL por millón de carbonos
Log peso molecular
800ºCatalizadorB GPC
550ºCatalizadorB GPC
800ºCatalizadorB RCL
550ºCatalizadorB RCL
dW/dLog(PM)
RCL por cadena
Log peso molecular

Figura 3

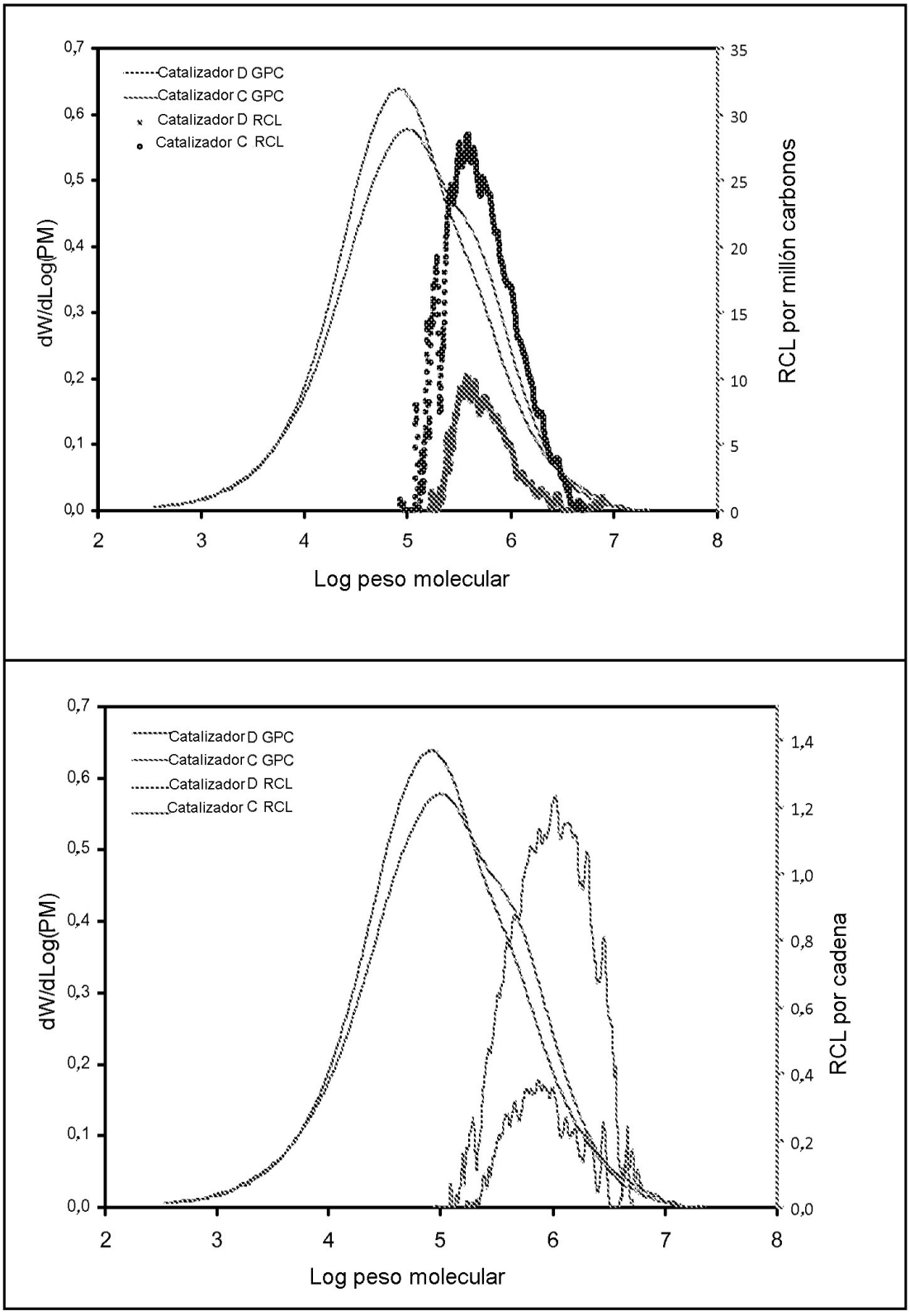

Catalizador D GPC
Catalizador C GPC
Catalizador D RCL
Catalizador C RCL
dW/dLog(PM)
RCL por millón carbonos
Log peso molecular
Catalizador D GPC
Catalizador C GPC
Catalizador D RCL
Catalizador C RCL
dW/dLog(PM)
RCL por cadena
Log peso molecular

Figura 4

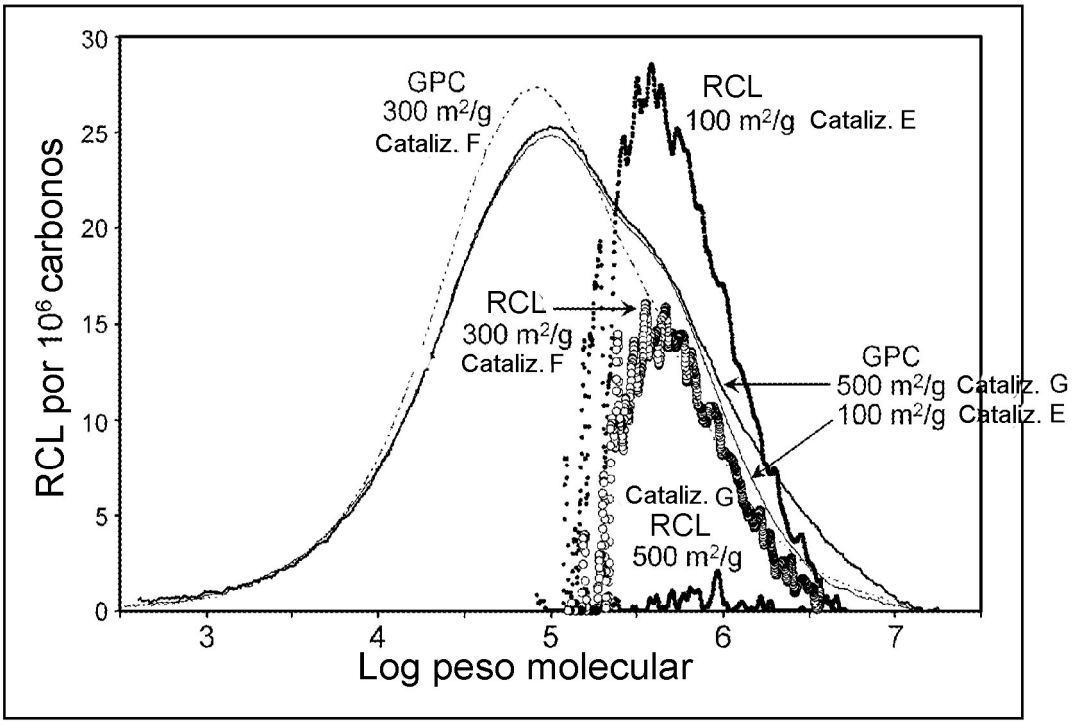

RCL por 10^6 carbonos
Log peso molecular
GPC
300 m²/g
Cataliz. F
RCL
100 m²/g Cataliz. E
RCL
300 m²/g
Cataliz. F
GPC
500 m²/g Cataliz. G
100 m²/g Cataliz. E
Cataliz. G
RCL
500 m²/g

Figura 5

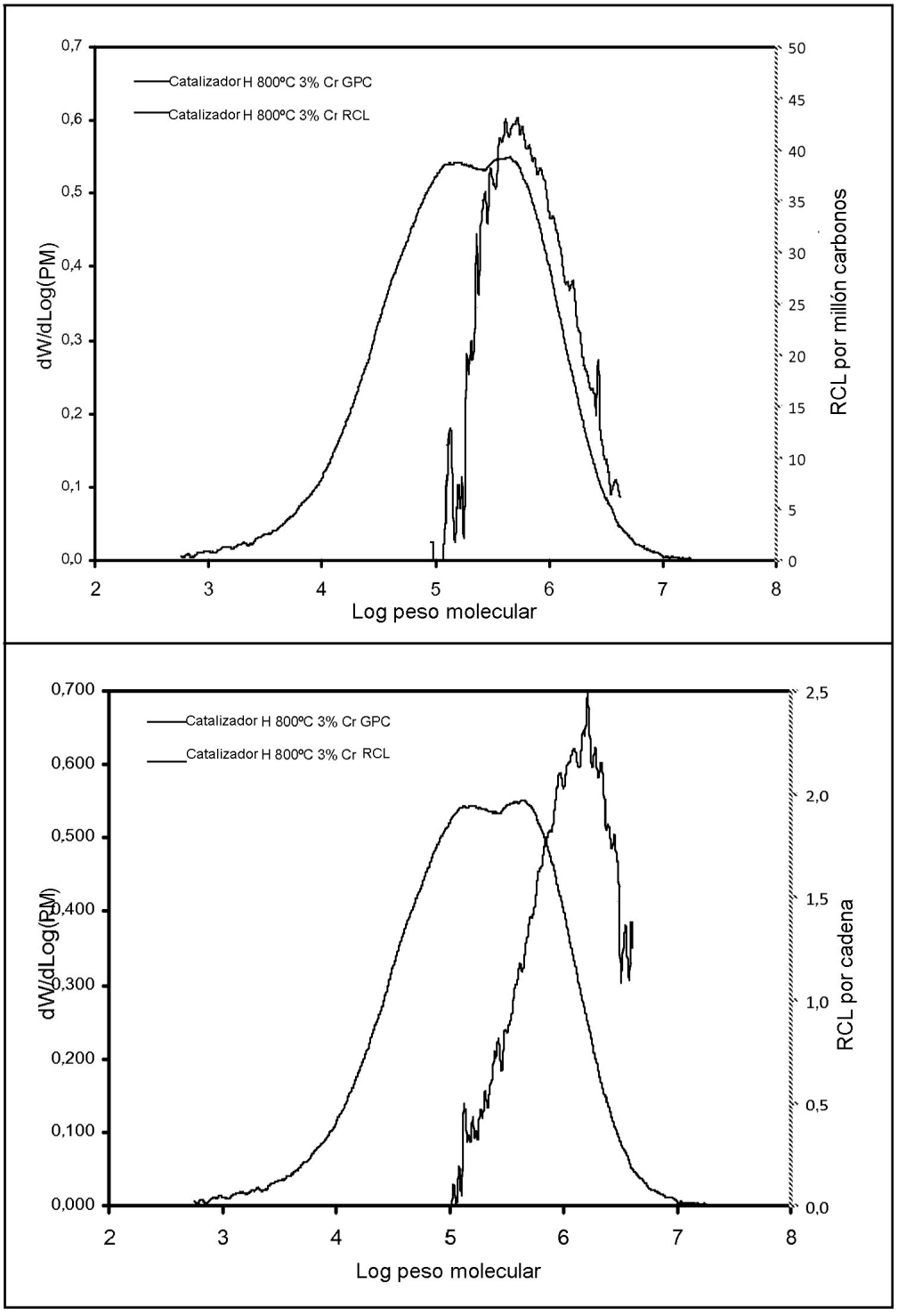

Catalizador H 800ºC 3% Cr GPC
Catalizador H 800ºC 3% Cr RCL
dW/dLog(PM)
RCL por millón carbonos
Log peso molecular
Catalizador H 800ºC 3% Cr GPC
Catalizador H 800ºC 3% Cr RCL
dW/dLog(PM)
RCL por cadena
Log peso molecular

Figura 6

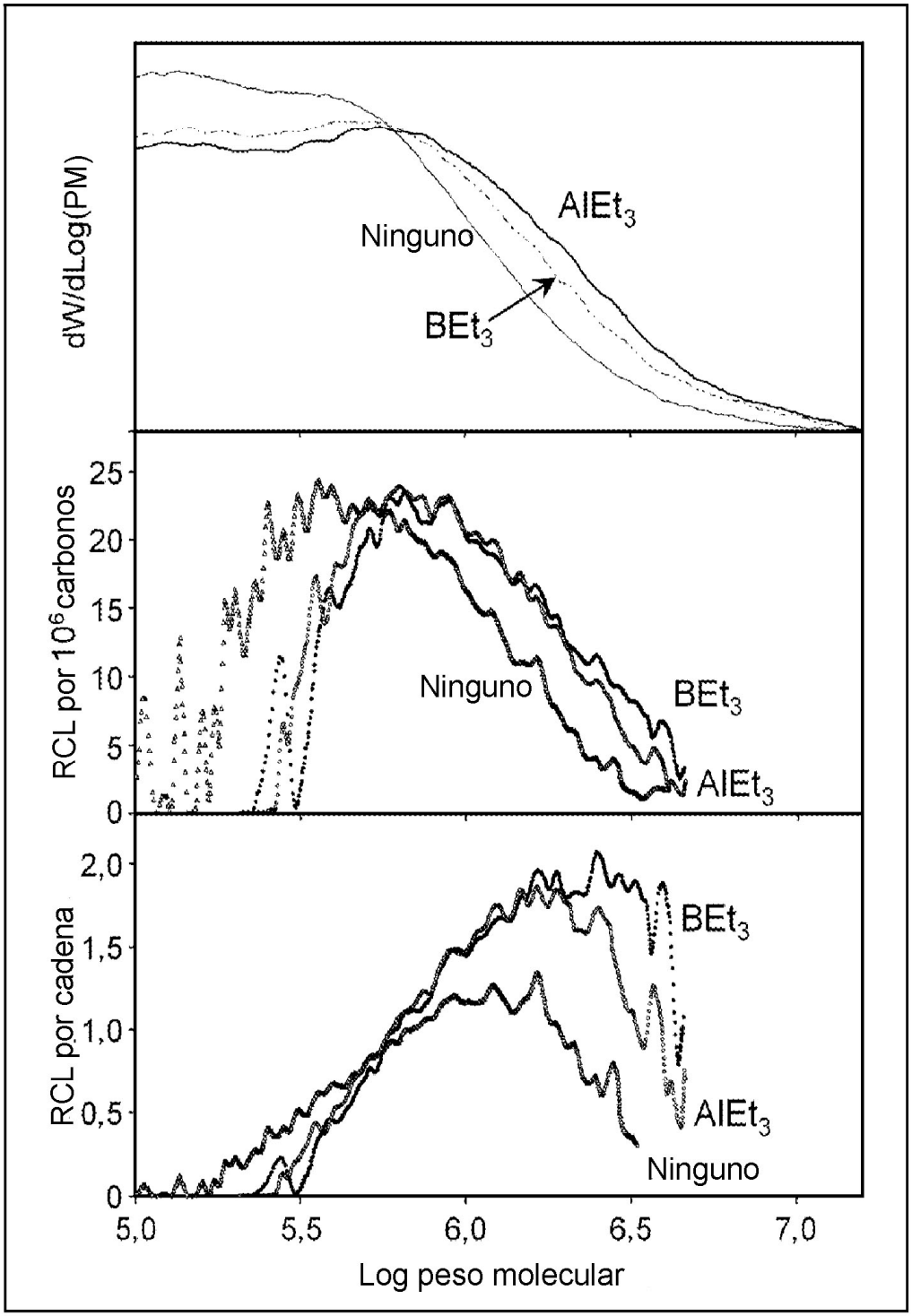
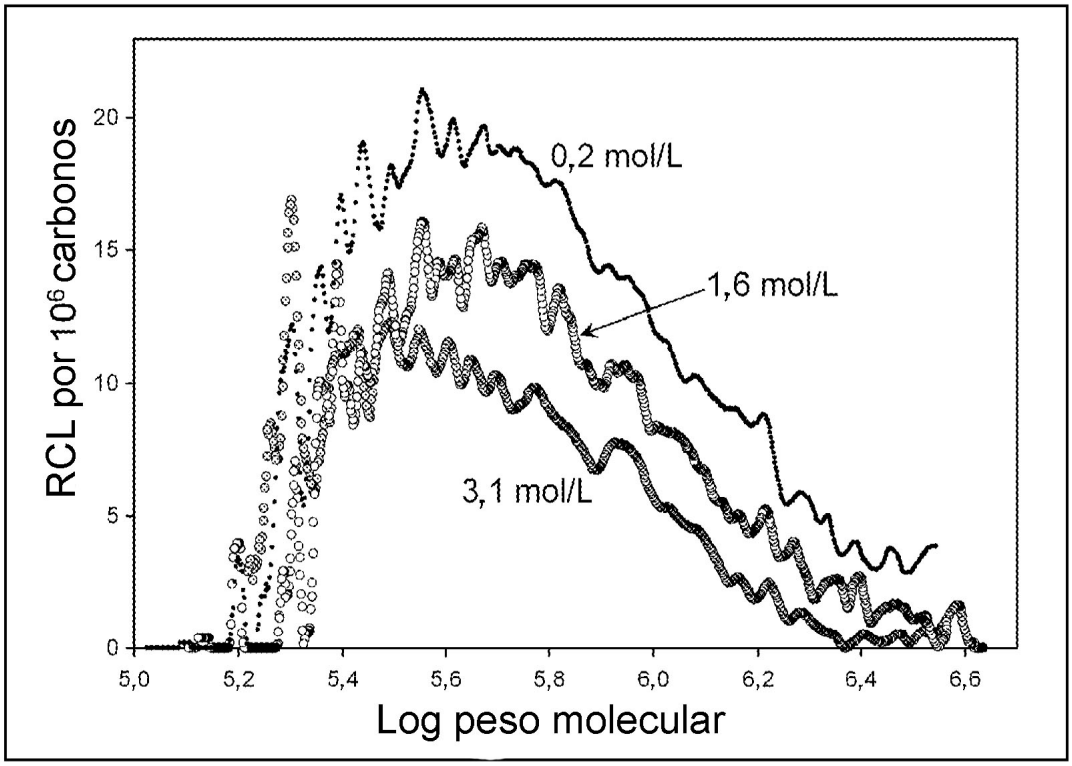

dW/dLog(PM)
AlEt3
Ninguno
BEt3
RCL por 10^6 carbonos
25
20
15
10
5
0
Ninguno
BEt3
AlEt3
RCL por cadena
2,0
1,5
1,0
0,5
0
BEt3
AlEt3
Ninguno
5,0
5,5
6,0
6,5
7,0
Log peso molecular

Figura 7


RCL por 10^6 carbonos
20
15
10
5
0
0,2 mol/L
1,6 mol/L
3,1 mol/L
5,0
5,2
5,4
5,6
5,8
6,0
6,2
6,4
6,6
Log peso molecular