

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 634**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2014 PCT/US2014/022663**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14164514**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2014 E 14722404 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2970527**

54 Título: **Métodos para preparar un catalizador de polimerización**

30 Prioridad:

13.03.2013 US 201313801193

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

25.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, MAX P y
CLEAR, KATHY S**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 744 634 T3

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

DESCRIPCIÓN

Métodos para preparar un catalizador de polimerización

Campo técnico

5 La presente descripción se refiere a catalizadores. Más específicamente, la presente descripción se refiere a métodos para preparar catalizadores de polimerización.

Antecedentes

10 Los catalizadores de polimerización se conocen en la técnica, sin embargo, los métodos para producir estos catalizadores pueden sufrir una variedad de inconvenientes. Las mejoras en los métodos de preparación de catalizadores de polimerización pueden reducir los costos asociados con la producción de catalizadores y mejorar la economía del proceso. Por lo tanto, existe una necesidad continua de desarrollar nuevos métodos para preparar catalizadores de polimerización.

El documento US 4.053.436 describe un catalizador que contiene titanio secado por pulverización para un polímero resistente al agrietamiento por tensión.

El documento EP 0 805 164 A1 describe un soporte de catalizador inorgánico poroso.

15 El documento US 3.862.104 describe catalizadores de sílice de poros grandes.

El documento US 4.397.769 describe un catalizador de polimerización de óxido de cromo soportado.

El documento GB 2068982 A describe un catalizador de polimerización de olefinas.

El documento US 5.231.066 describe un gel de sílice bimodal, su preparación y uso como soporte de catalizador.

Compendio

20 El objeto de la invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de las figuras

Para una comprensión más completa de la presente descripción y sus ventajas, ahora se hace referencia a la breve descripción siguiente, tomada en relación con los dibujos adjuntos y la descripción detallada, en donde los números de referencia iguales representan partes iguales.

25 La Figura 1 es un gráfico de la cantidad de sulfato retenido por el catalizador en función de la temperatura de calcinación para las muestras del Ejemplo 1.

La Figura 2 es un gráfico del índice de fusión de alta carga en función de la carga de sulfato en el catalizador para las muestras del Ejemplo 1.

Las Figuras 3 y 4 son los perfiles de distribución de pesos moleculares para las muestras del Ejemplo 2.

30 La Figura 5 es una gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares de las muestras del Ejemplo 2 en función de la productividad del catalizador.

La Figura 6 es una gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares de las muestras del Ejemplo 2 en función del tiempo.

Descripción detallada

35 Debería entenderse desde el principio que aunque a continuación se proporciona una implementación ilustrativa de una o más realizaciones, los sistemas y/o métodos descritos pueden implementarse utilizando cualquier número de técnicas, ya sean actualmente conocidas o existentes. La descripción no debe limitarse de ninguna manera a las implementaciones, dibujos y técnicas ilustrativas que se ilustran a continuación, incluidos los diseños e implementaciones ejemplares ilustrados y descritos en la presente memoria, sino que puede modificarse dentro del
40 alcance de las reivindicaciones adjuntas junto con su alcance completo de equivalentes.

En la presente memoria se describen catalizadores de cromo soportado en sílice sulfatada y los métodos para hacerlos y usarlos. Dichos catalizadores pueden funcionar como catalizadores de polimerización, y en la presente memoria se denominan CATs. Los CATs pueden ponerse en contacto con un monómero (por ejemplo, olefina) en condiciones adecuadas para la formación de un polímero. Los polímeros producidos utilizando CATs del tipo descrito en la presente
45 memoria pueden mostrar propiedades mejoradas de procesamiento y tenacidad, como se describirá con más detalle más adelante en la presente memoria.

- El material de soporte para el CAT comprende sílice. El material de soporte puede tener un área superficial y un volumen de poros efectivos para proporcionar la producción de un catalizador activo (por ejemplo, un catalizador de polimerización). En una realización, el material de soporte posee un área superficial en el rango de 10 m²/gramo a 1000 m²/gramo, un volumen de poros en el rango de 0,1 cm³/gramo a 4,0 cm³/gramo y un tamaño de partícula promedio en el rango de 5 µm a 500 µm. En otra realización, el material de soporte tiene un área superficial en el rango de 50 m²/gramo a 500 m²/gramo, un volumen de poros de 0,5 cm³/gramo a 3,5 cm³/gramo y un tamaño de partícula promedio de 10 µm a 200 µm. En otra realización más, el material de soporte tiene un área superficial en el intervalo de 200 m²/gramo a 400 m²/gramo, un volumen de poro de 0,8 cm³/gramo a 3,0 cm³/gramo y un tamaño de partícula promedio de 25 µm a 150 µm. En otra realización más, el material de soporte tiene un área superficial en el intervalo de 200 m²/gramo a 450 m²/gramo, un volumen de poros en el intervalo de 1 cm³/gramo a 2,5 cm³/gramo y un tamaño de partícula promedio en el rango de 40 µm a 120 µm. En otra realización, el material de soporte tiene un área superficial en el rango de 250 m²/gramo a 400 m²/gramo, un volumen de poros de 1,25 cm³/gramo a 2,5 cm³/gramo y un tamaño de partícula promedio de 40 µm a 120 µm. En otra realización más, el material de soporte tiene un área superficial en el intervalo de 250 m²/gramo a 600 m²/gramo, un volumen de poro en el intervalo de 1,5 cm³/gramo a 1,75 cm³/gramo, y un tamaño de partícula promedio de 40 µm a 120 µm. En general, el tamaño promedio de los poros del material de soporte varía de 10 Angstroms a 1000 Angstroms. En una realización, el tamaño de poro promedio del material de soporte está en el rango de 5 nm (50 Angstroms) a 50 nm (500 Angstroms), mientras que en otra realización más, el tamaño de poro promedio varía de 7,5 nm (75 Angstroms) a 35 nm (350 angstroms). El material de soporte se puede preparar utilizando cualquier metodología adecuada.
- El material de soporte puede contener más del 50 por ciento (%) de sílice, alternativamente más del 80% de sílice, alternativamente más del 90% de sílice en peso del soporte. El material de soporte de sílice se puede preparar usando cualquier método adecuado, por ejemplo el material de soporte de sílice se puede preparar sintéticamente hidrolizando tetraclorosilano (SiCl₄) con agua o poniendo en contacto silicato de sodio con un ácido mineral. En una realización, el material de soporte de sílice puede tener un área superficial que varía de 100 m²/g a 1000 m²/g y un volumen de poros que oscila de 0,1 cc/g a 2,8 cc/g. Un ejemplo de material de soporte de sílice adecuado para su uso en esta descripción incluye ES70, que es un material de soporte de sílice con un área superficial de 300 m²/g, y un volumen de poros de 1,6 cc/g que está disponible comercialmente de Inneos Co.
- El material de soporte puede incluir componentes adicionales que no afecten adversamente al CAT, como zirconia, alúmina, toria, magnesia, fluoruro, sulfato, fosfato o mezclas de los mismos. En algunos aspectos el material de soporte excluye la titania.
- En realizaciones, el material de soporte comprende un soporte virgen. En la presente memoria, un soporte virgen se refiere a un material de soporte que no se ha puesto en contacto con y/o no comprende un compuesto activo de polimerización. Dichos soportes vírgenes pueden ser compuestos disponibles comercialmente que se usan "tal cual", que no se han sometido a ningún tratamiento adicional tras la fabricación por parte de un proveedor, y por lo tanto están en un estado no adulterado. En la presente memoria, un compuesto activo de polimerización se refiere a un compuesto o especie que puede catalizar una reacción de polimerización (por ejemplo, polimerización de alfa olefinas) o un precursor de dichos compuestos o especies.
- En realizaciones, el soporte virgen no comprende una cantidad de uno o más metales efectivos para catalizar una reacción de polimerización, tal como polimerización de olefinas. Por ejemplo, el soporte virgen no incluye metales del Grupo VI como Cr, Mo y/o W en cantidades efectivas para catalizar reacciones de polimerización. En una realización, el soporte virgen no comprende cromo o un compuesto que contiene cromo en una cantidad eficaz para catalizar una reacción de polimerización. En una realización, el material de soporte es un soporte virgen que no se ha sometido a ningún tratamiento térmico adicional desde que se fabricó, o alternativamente no se ha calentado previamente a una temperatura igual o superior a 200 °C.
- El catalizador (es decir, CAT) puede tener un contenido de material de soporte del 60% en peso al 90% en peso basado en el peso final de CAT, alternativamente del 70% en peso al 90% en peso, alternativamente del 80% en peso al 95% en peso. En la presente memoria, el peso final del CAT se refiere al peso del CAT después de todas las etapas de procesamiento.
- El CAT comprende cromo. El compuesto que contiene cromo puede ser uno o más compuestos que comprenden cromo en el estado de oxidación hexavalente (en adelante Cr (VI)) o que comprenden un material adecuado para la conversión a Cr (VI). En una realización, el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto que contiene cromo soluble en agua; alternativamente, el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en hidrocarburos. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto de cromo (II), un compuesto de cromo (III), o combinaciones de los mismos.
- Los compuestos de cromo (III) adecuados incluyen carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, pirrólicos de cromo, benzoatos de cromo, dionatos de cromo, nitratos de cromo, sulfatos de cromo, o combinaciones de los mismos. Los compuestos específicos de cromo (III) incluyen 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 de cromo, 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 fluoruro de cromo, cloruro de cromo, bromuro de cromo, yoduro de cromo, 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 de cromo o combinaciones de los mismos.

Los ejemplos de otros compuestos adecuados que contienen cromo incluyen cromato de butilo terciario en un líquido hidrocarbonado; trióxido de cromo en agua; acetato de cromo en agua; nitrato de cromo en alcohol; compuestos de organocromo de valencia cero, tales como complejos de cromo con enlaces pi, por ejemplo, dicumeno cromo y dibenceno cromo; o combinaciones de los mismos. Los complejos de cromo con enlaces pi se describen en la patente de EE.UU. N° 3.976.632.

En una realización, el CAT tiene un contenido de cromo del 0,1% en peso al 10% en peso basado en el peso final de CAT, alternativamente del 0,2% en peso al 5% en peso, alternativamente del 0,5% en peso al 2% en peso. El peso final del CAT se refiere al peso del CAT después de todas las etapas de procesamiento utilizadas para preparar el CAT.

El CAT comprende un anión sulfato.

El anión sulfato se introduce en el soporte poniendo en contacto el soporte con un agente de sulfatación. Como se usa en la presente memoria, "agente de sulfatación" se refiere a un material capaz de proporcionar un anión sulfato al material de soporte. En una realización, el agente de sulfatación es una sal que contiene sulfato, un ácido que contiene sulfato u otro compuesto tal como un compuesto orgánico volátil que puede servir como fuente para el anión sulfato. Cuando el CAT incluye una sal de sulfato, el contraión o catión de esa sal puede ser cualquier catión que permita que la sal revierta o se descomponga de vuelta al ácido durante la preparación del CAT. Los factores que dictan la idoneidad de una sal particular para servir como una fuente del anión sulfato incluyen, pero sin limitación, la solubilidad de la sal en el disolvente deseado, la ausencia de reactividad adversa del catión, los efectos de emparejamiento de iones entre el catión y el anión, las propiedades higroscópicas conferidas a la sal por el catión y similares, y la estabilidad térmica del anión. Los ejemplos de cationes adecuados incluyen amonio, trietilamonio, tetraetilamonio, tetraetil fosfonio, H^+ y $[H(OEt_2)_2]^+$.

En una realización, el agente de sulfatación está en forma de una solución, un gas, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de agentes de sulfatación adecuados para su uso en la presente descripción incluyen gas SO_3 , H_2SO_4 en agua o un líquido orgánico tal como un alcohol; soluciones acuosas que comprenden al menos uno de los siguientes compuestos: $(NH_4)_2SO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $ZrOSO_4$, $TiOSO_4$, $(NH_4)HSO_4$, $NaHSO_4$, $(NH_4)HSO_3$, $CaSO_4$ y $Cr_2(SO_4)_3$, y sus combinaciones.

En una realización, el anión sulfato se introduce en el CAT mediante un material precursor de sulfatación. Los materiales precursores de sulfatación son compuestos que son capaces de proporcionar un anión sulfato después de ser sometidos a una o más de las etapas utilizadas en la preparación del CAT. Por ejemplo, el material precursor de sulfatación se puede oxidar para formar un anión sulfato.

El CAT tiene un contenido de aniones sulfato del 0,1% en peso al 3% en peso, alternativamente del 0,3% en peso al 2% en peso, o alternativamente del 0,5% en peso al 2% en peso, basado en el peso del soporte.

Un método para preparar un CAT comprende poner en contacto un material de soporte de sílice con uno o más agentes de sulfatación y uno o más compuestos que contienen cromo. En las diversas realizaciones descritas en la presente memoria, el contacto de los componentes del CAT puede ocurrir en una o más zonas de contacto. Una zona de contacto es una zona en la que los componentes se mezclan y/o se combinan, y por lo tanto entran en contacto. La zona de contacto puede estar dispuesta en un recipiente, por ejemplo, un tanque de almacenamiento, bolsa, contenedor, recipiente de mezcla o reactor; un tramo de tubería, por ejemplo, una T, entrada, puerto de inyección o colector para combinar líneas de alimentación de componentes en una línea común; o cualquier otro aparato adecuado para poner en contacto los componentes. Como se usan en la presente memoria, los términos contactado y combinado se refieren a cualquier secuencia de adición, orden o concentración para poner en contacto o combinar dos o más componentes del catalizador. Como resultado de dicho contacto o combinación, los componentes del catalizador (por ejemplo, el compuesto que contiene Cr y el material de soporte) pueden permanecer como partículas discretas, sin adherir o sin unir o pueden no combinarse de otra manera, adherirse, unirse, co-soportarse o aglomerarse físicamente, por ejemplo, hasta que los componentes se sometan a un procesamiento o tratamiento adicional (por ejemplo, un tratamiento térmico) como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, el contacto de los componentes puede ocurrir en una o más zona(s) de contacto anterior(es) antes de entrar en contacto con otro(s) componente(s) catalítico(s) en una o más zona(s) de contacto posterior(es). Cuando se emplean una pluralidad de zonas de contacto, el contacto puede ocurrir simultáneamente a través de las zonas de contacto, secuencialmente a través de las zonas de contacto, o ambas, según sea adecuado para una realización concreta. El contacto puede llevarse a cabo en un proceso discontinuo o continuo, según sea adecuado para una realización concreta. En una realización, los componentes del CAT (material de soporte de sílice, compuesto que contiene Cr y anión sulfato) se ponen en contacto en un reactor de polimerización comercial y/o en un recipiente de activador del catalizador antes de un reactor de polimerización comercial.

En las realizaciones que utilizan un recipiente para poner en contacto los componentes, los componentes pueden mezclarse opcionalmente mediante un mezclador dispuesto en el recipiente, y la mezcla formada puede procesarse adicionalmente. En realizaciones, utilizando una T u otros medios para combinar líneas tales como un colector, se puede colocar un mezclador en línea opcional en la línea de alimentación de catalizador combinado para asegurar que tenga lugar un contacto adecuado de los componentes combinados, y así se forma la mezcla a medida que pasa a través de la línea de alimentación combinada.

El contacto de los componentes del catalizador se puede llevar a cabo de forma simultánea o por separado en cualquier orden deseado por el usuario y compatible con el proceso. Por ejemplo, el agente de sulfatación y/o el compuesto que contiene cromo se pueden poner en contacto con el material de soporte utilizando métodos tales como intercambio iónico, humedad incipiente, rellenado de poros, impregnación acuosa, impregnación con disolvente orgánico, recubrimiento en fundido o co-gelatinización.

El método para preparar un CAT comprende poner en contacto un material de soporte de sílice con uno o más agentes de sulfatación para formar un material de soporte sulfatado. El material de soporte es sílice y, después del contacto con un agente de sulfatación, se forma un material de soporte de sílice sulfatada. El material de soporte sulfatado se puede formar por impregnación del material de soporte con una disolución que comprende un agente de sulfatación del tipo descrito en la presente memoria. Por ejemplo, el material de soporte puede estar impregnado con una disolución que contiene un agente de sulfatación, tal como H_2SO_4 , para formar un material de soporte sulfatado. En otra realización, el agente de sulfatación puede secarse por pulverización sobre el material de soporte. En algunas realizaciones, se forma un material de soporte sulfatado poniendo en contacto el material de soporte con uno o más materiales precursores de sulfatación. Como entenderá un experto en la técnica y como se describe en la presente memoria, aunque el material de soporte puesto en contacto con el material precursor de sulfatación se denomina "material de soporte sulfatado", el material precursor de sulfatación proporciona restos/compuestos al material de soporte que más adelante se convertirán en el anión sulfato.

El material de soporte sulfatado se trata térmicamente para formar un material de soporte sulfatado tratado térmicamente. El material de soporte sulfatado puede tratarse térmicamente calentando el material de soporte sulfatado a una temperatura inferior a $900\text{ }^\circ\text{C}$, alternativamente de $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$, alternativamente de $400\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$, o alternativamente de $500\text{ }^\circ\text{C}$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera oxidante (p. ej., aire), reductora (p. ej., monóxido de carbono) o inerte (nitrógeno). El tratamiento térmico puede comprender además calentar el material a una temperatura deseada en una o más etapas. Como se usa en la presente memoria, el término "etapas" se refiere a calentar el material a una temperatura deseada y mantener la temperatura durante un período de tiempo. Se puede realizar una etapa cuando el material está en una posición estacionaria o moviendo el material a través de varias ubicaciones, y puede comprender un tiempo de aumento hasta una temperatura deseada y el mantenimiento del material a esa temperatura durante un cierto tiempo de mantenimiento. Para dos o más etapas, habrá dos o más tiempos de aumento, dos o más temperaturas deseadas y dos o más tiempos de mantenimiento. Los tiempos de aumento pueden ser iguales o diferentes, por ejemplo, el tiempo de aumento puede ser instantáneo (por ejemplo, un ambiente precalentado) hasta menos de aproximadamente 10 horas.

El tratamiento térmico del material de soporte sulfatado se puede llevar a cabo durante un período de tiempo de 1 minuto a 24 horas, o de 30 minutos a 15 horas, o de 1 hora a 10 horas. El material resultante se denomina material de soporte sulfatado tratado térmicamente. El material de soporte es una sílice sulfatada, y después del tratamiento térmico es un material de soporte de sílice sulfatada tratado térmicamente. Se contempla que los tratamientos térmicos descritos en la presente memoria pueden llevarse a cabo por etapas o pueden ser instantáneos.

Un método para preparar un CAT del tipo descrito en la presente memoria comprende además poner en contacto un material de soporte sulfatado tratado térmicamente con un compuesto que contiene Cr del tipo descrito en la presente memoria (por ejemplo, $Cr(acac)_3$) para formar una mezcla. El contacto del compuesto que contiene Cr con el material de soporte sulfatado tratado térmicamente puede llevarse a cabo utilizando cualquier zona de contacto y/o metodología adecuada, tales como las descritas anteriormente en la presente memoria.

El método comprende además el tratamiento térmico de la mezcla para formar un CAT. La mezcla puede tratarse térmicamente (por ejemplo, calcinarla) calentándola en una atmósfera oxidante a una temperatura inferior a $900\text{ }^\circ\text{C}$, alternativamente de $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$, alternativamente de $400\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$, alternativamente de $500\text{ }^\circ\text{C}$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante un período de tiempo de 1 minuto a 24 horas, o de 30 minutos a 15 horas, o de 1 hora a 10 h. En realizaciones, la mezcla se trata térmicamente en una atmósfera que contiene oxígeno (por ejemplo, aire seco). En tales realizaciones, el cromo (III) que se introdujo en el CAT mediante el compuesto que contiene cromo se puede oxidar a cromo (VI). En tales realizaciones, el porcentaje de conversión de Cr (III) a Cr (VI) puede variar del 20% al 100%, alternativamente del 30% al 100% o del 40% al 100%.

En una realización alternativa, un método para preparar un CAT comprende tratar térmicamente un material de soporte de sílice para formar un material de soporte tratado térmicamente. Por ejemplo, el material de soporte puede tratarse térmicamente calentando el material de soporte a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$, alternativamente de $400\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$, alternativamente de $500\text{ }^\circ\text{C}$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera oxidante (por ejemplo, aire), reductora (por ejemplo, monóxido de carbono) o inerte (nitrógeno) para formar un material de soporte tratado térmicamente. El material de soporte es sílice y, después del tratamiento térmico, se forma un material de soporte de sílice tratado térmicamente.

El método para preparar un CAT comprende además poner en contacto el material de soporte tratado térmicamente con un agente de sulfatación (o material precursor de sulfatación) para formar un material de soporte sulfatado tratado térmicamente (un material de soporte de sílice sulfatada tratado térmicamente). El material de soporte sulfatado tratado térmicamente puede someterse posteriormente a un tratamiento térmico adicional calentando el material a una temperatura inferior a 900 °C, alternativamente de 300 °C a 900 °C, alternativamente de 400 °C a 800 °C, alternativamente de 500 °C a 700 °C en una atmósfera oxidante (p. ej., aire), reductora (p. ej., monóxido de carbono) o inerte (nitrógeno) durante un período de tiempo de 1 min a 24 h, alternativamente de 30 min a 15 h, o alternativamente de 1 h a 10 h para formar un material de soporte procesado.

El material de soporte procesado se pone en contacto con un compuesto que contiene Cr para formar un precursor de CAT. El contacto del material de soporte procesado con el compuesto que contiene Cr se puede llevar a cabo utilizando cualquier metodología adecuada, como las que se describen en la presente memoria (por ejemplo, impregnación a humedad incipiente). En una realización del método, el precursor de CAT se trata térmicamente calentando a una temperatura de 300 °C a 900 °C, alternativamente de 400 °C a 800 °C, o alternativamente de 500 °C a 700 °C en una atmósfera oxidante durante un período de tiempo de 1 min a 24 h, alternativamente de 30 min a 15 horas o alternativamente de 1 hora a 10 horas para formar un CAT.

Durante la preparación de un CAT usando cualquiera de las metodologías descritas en la presente memoria, pueden introducirse uno o más componentes del CAT como una disolución (por ejemplo, una disolución acuosa de un agente de sulfatación o una disolución del compuesto que contiene cromo). En tales realizaciones, los métodos descritos en la presente memoria pueden comprender además eliminar todo o una parte del disolvente que se introduce en el CAT por contacto con la disolución antes de implementar uno o más de los tratamientos térmicos descritos en la presente memoria. En una realización, el CAT se seca después del contacto con un disolvente. Por ejemplo, el material se puede secar utilizando técnicas estándar como el tratamiento térmico, el secado por pulverización o el contacto con un disolvente orgánico líquido volátil. Los ejemplos de disolventes orgánicos líquidos volátiles incluyen metil isobutilcetona, acetato de etilo, alcohol sec-butílico, alcohol n-propílico, butiraldehído, diisobutil éter, acetato de isopropilo, 3-metil-1-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, o combinaciones de los mismos.

En una realización opcional, se proporcionan uno o más componentes utilizados en la preparación del CAT como una disolución que contiene el componente (por ejemplo, agente de sulfatación) y un disolvente (por ejemplo, agua). El material resultante contiene componentes del CAT y disolvente residual. Al menos una porción del disolvente puede eliminarse del material calentando el material a una temperatura de 30 °C a 200 °C, alternativamente de 50 °C a 150 °C, o alternativamente de 70 °C a 120 °C durante un período de tiempo de 1 min a 24 h, alternativamente de 30 min a 15 h, o alternativamente de 1 h a 10 h.

Los catalizadores de polimerización de la presente descripción (es decir, CATs) están previstos para cualquier método de polimerización de alfa olefinas, mediante el uso de varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de alfa olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Dichos homopolímeros y copolímeros se denominan resinas o polímeros. Los varios tipos de reactores incluyen aquellos que pueden denominarse reactores discontinuos, en suspensión, en fase gaseosa, en disolución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos o continuos. Los procesos continuos podrían usar una descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial o completo del monómero sin reaccionar, comonomero sin reaccionar y/o diluyente.

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 de diferentes tipos. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización distintos 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. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para la polimerización continuada. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye múltiples reactores de bucle, múltiples reactores de gas, una combinación de reactores de bucle y de gas, múltiples reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los múltiples reactores pueden hacerse funcionar en serie o en paralelo.

Según un aspecto de la descripción, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle. Tales reactores pueden comprender bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y, opcionalmente, cualquier comonomero pueden alimentarse continuamente en un reactor de bucle en el que se produce la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede vaporizarse súbitamente para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonomero. Pueden usarse varias tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen la vaporización súbita que puede incluir

cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Un procedimiento de polimerización en suspensión adecuado (también conocido como procedimiento de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. N°s 3.248.179; 4.501.885; 5.565.175; 5.575.979; 6.239.235; 6.262.191 y 6.833.415.

Los diluyentes adecuados usados en la suspensión incluyen el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen 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 donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en el documento de Patente de EE.UU. N° 5.455.314.

Según otro aspecto más de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Puede tomarse una corriente de reciclado del lecho fluidizado y reciclarse de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto de polímero puede extraerse del reactor, y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores en fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización de olefinas en fase gaseosa en múltiples etapas, 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 hacia una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gaseosa se describe en las Patentes de EE.UU. N°s 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

Según otro aspecto más de la descripción, 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 gaseosas pueden entremezclarse para la polimerización. Puede emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones óptimas para la reacción de polimerización.

Según otro aspecto más de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en el que el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte 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 los componentes del catalizador, y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Los sistemas de reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender además sistemas para la purificación de la carga de alimentación, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control del proceso.

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades deseadas a la resina incluyen la temperatura, presión y las concentraciones de los distintos reactivos. La temperatura de la 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. Normalmente, esto incluye de 60 °C a 280 °C, por ejemplo, y de aproximadamente 70 °C a 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es menor de 6895 kPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa es generalmente 1379-3447 kPa (200 - 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se lleva a cabo generalmente a 137895-517107 kPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden funcionar en una región supercrítica que se da generalmente a 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, se emplea un proceso de polimerización en suspensión en el que el catalizador se suspende en un medio orgánico inerte y se agita para mantenerlo en suspensión durante todo el proceso de polimerización. El medio orgánico puede ser, por ejemplo, una parafina, una cicloparafina o un compuesto aromático. Para la producción de polímeros de etileno, el proceso de polimerización en suspensión se puede llevar a cabo en una zona de reacción

a una temperatura de 50 °C a 110 °C y a una presión en el rango de 690 a 4826 kPa (100 psia a 700 psia) o más. Al menos un monómero se coloca en la fase líquida de la suspensión en la que se suspende el catalizador, proporcionando así un contacto entre el monómero y el catalizador. La actividad y la productividad del catalizador son relativamente altas. Como se usa en la presente memoria, la actividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado por hora, y la productividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado.

La concentración de los varios reactantes puede controlarse para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará mediante la resina y el método para formar ese producto determina las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, de fluencia, de relajación de la tensión y de dureza. Las propiedades físicas incluyen la densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización del fundido, densidad, estereorregularidad, resistencia al crecimiento de grietas, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores y donantes de electrones son importantes para la producción de estas propiedades de la resina. El comonómero se utiliza para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se utiliza para controlar el peso molecular del producto. Los co-catalizadores se pueden usar para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. Pueden usarse modificadores para controlar las propiedades del producto, y los donantes de electrones afectan a la estereorregularidad. Además, se debe minimizar la concentración de venenos, ya que afectan a las reacciones y a las propiedades del producto.

Después de la polimerización, pueden añadirse aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y para proporcionar propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de la superficie tales como agentes deslizantes, antibloqueantes, fijadores; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; agentes auxiliares de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes del fuego, antiestáticos, secuestrantes, absorbentes, potenciadores del olor y agentes de degradación.

Los catalizadores preparados según la presente descripción pueden usarse para la polimerización de olefinas, por ejemplo, alfa-olefinas. En una realización, el CAT se pone en contacto con una o más olefinas en una zona de reacción en condiciones de reacción adecuadas (por ejemplo, temperatura, presión) para polimerizar las olefinas. Pueden usarse alfa-olefinas lineales o ramificadas que tienen 2 a 30 átomos de carbono como materia prima de las olefinas. Los ejemplos específicos de alfa-olefinas pueden incluir etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-buteno, o 4-metil-1-penteno.

En una realización, el catalizador se usa para producir un copolímero de polietileno (PE) (por ejemplo, un copolímero con 1-hexeno). Alternativamente, el catalizador se usa para producir un homopolímero de PE, alternativamente un polietileno de alta densidad (HDPE).

En una realización, los PE producidos utilizando CATs del tipo descrito en la presente memoria tienen un índice de fusión (MI) que se amplía con respecto a los PEs preparados usando un catalizador de cromo convencional. El MI se refiere a la cantidad de un polímero que se puede forzar a través de un orificio de reómetro de extrusión de 2,10 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2,16 kilogramos en diez minutos a 190 °C, según lo determinado de acuerdo con la norma ASTM D 1238. En la presente memoria, un catalizador de cromo convencional se refiere a un catalizador de cromo soportado en sílice preparado en ausencia de sulfato. Por ejemplo, los polímeros preparados utilizando CATs del tipo descrito en la presente memoria pueden tener un MI que oscile de 0,01 g/10 min a 100 g/10 min, alternativamente de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min, o alternativamente de 0,15 g/10 min a 5 g/10 min.

Una de las ventajas de la presente descripción es que la adición de sulfato a los catalizadores de Cr/sílice o Cr/sílice-titanio (es decir, catalizadores del tipo descrito en la presente memoria) aumenta el índice de fusión del polímero resultante, si todas las demás variables se mantienen constantes. El índice de fusión se puede aumentar del 5% a 200 veces, en comparación con el índice de fusión del polímero obtenido a partir de un catalizador por otra parte idéntico hecho sin la adición de sulfato, en las mismas condiciones de reacción. Alternativamente, el índice de fusión puede incrementarse del 10% a 10 veces, alternativamente del 20% a 5 veces, del 30% al 300%, o del 50% al 150%.

Una ventaja adicional de la presente descripción es que la adición de sulfato a los catalizadores de Cr/sílice o Cr/sílice-titanio (es decir, catalizadores del tipo descrito en la presente memoria) aumenta el índice de fusión de alta carga del polímero resultante, si todas las demás variables permanecen constantes. El índice de fusión de alta carga se puede aumentar del 5% a 200 veces, en comparación con el índice de fusión del polímero obtenido de un catalizador por lo demás idéntico preparado sin la adición de sulfato, en las mismas condiciones de reacción. Alternativamente, el índice de fusión de alta carga se puede aumentar del 10% a 10 veces, alternativamente del 20% a 5 veces, del 30% al 300%, o del 50% al 150%.

Una ventaja adicional de la presente descripción es que la adición de sulfato a los catalizadores de Cr/sílice o Cr/sílice-titanio (es decir, el catalizador del tipo descrito en la presente memoria) disminuye el peso molecular promedio en peso (M_w) del polímero resultante, si todas las demás variables se mantienen constantes. El M_w disminuye del 5% al 99%

en comparación con el M_w de un polímero obtenido a partir de un catalizador por lo demás idéntico preparado sin la adición de sulfato, y preparado en las mismas condiciones de reacción.

5 El M_w de los polímeros producidos utilizando CATs del tipo descrito en la presente memoria (por ejemplo, PE) puede variar de 50 kg/mol a 600 kg/mol. Alternativamente, el M_w de los polímeros producidos utilizando CATs del tipo descrito en la presente memoria varía de 60 kg/mol a 500 kg/mol, alternativamente de 70 kg/mol a 400 kg/mol, alternativamente de 80 kg/mol a 300 kg/mol, o alternativamente de 100 kg/mol a 200 kg/mol.

10 Los polímeros producidos utilizando CATs del tipo descrito en la presente memoria pueden mostrar una distribución de pesos moleculares (MWD) que se amplía al compararlos con un catalizador de cromo convencional. La MWD se refiere a la proporción del peso molecular promedio en peso respecto del peso molecular promedio en número, que también se denomina índice de polidispersidad (PDI), o más simplemente polidispersidad. En una realización, los polímeros producidos utilizando CATs del tipo descrito en la presente memoria pueden tener una MWD que varía de 5 a 50, alternativamente de 7 a 30, o alternativamente de 10 a 25.

15 Los polímeros (p.ej., PE) producidos mediante el uso de CATs del tipo descrito en la presente memoria pueden transformarse en artículos de fabricación o artículos de uso final usando técnicas tales como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoformado y moldeo. Por ejemplo, una resina de polímero puede extrudirse en una lámina, que después se somete a termoformado hasta un artículo de uso final como un contenedor, una copa, una bandeja, un palé, un juguete o un componente de otro producto. Los ejemplos de otros artículos de uso final en los que se pueden formar las resinas poliméricas incluyen tuberías, películas, botellas y fibras. Los artículos de uso final adicionales serían evidentes para los expertos en la técnica.

20 En una realización, los artículos fabricados a partir de los polímeros de esta descripción muestran propiedades mecánicas mejoradas, tales como una mayor resistencia al agrietamiento por tensión ambiental comparado con un artículo fabricado a partir de un polímero diferente. En la presente memoria, los polímeros diferentes se refieren a polímeros que tienen una densidad y una composición de monómeros similares, pero que se preparan utilizando una metodología diferente y/o diferentes composiciones de catalizador. El agrietamiento por estrés ambiental se refiere al inicio prematuro del agrietamiento y la fragilización de un plástico debido a la acción simultánea del estrés, la tensión y el contacto con entornos químicos específicos. La resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) mide la resistencia de un polímero a esta forma de daño.

Ejemplos

30 Habiéndose descrito en líneas generales la descripción, los siguientes ejemplos se proporcionan como realizaciones particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. 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.

35 Los ensayos de polimerización se realizaron en un reactor de acero de 2,2 litros equipado con un agitador marino que giraba 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 dentro de medio grado centígrado, con la ayuda de instrumentos electrónicos de control. A menos que se indique de otra manera, primero se cargó una pequeña cantidad (0,01 a 0,10 gramos normalmente) del catalizador sólido bajo nitrógeno en el reactor seco. A continuación, se cargaron 1,2 litros de isobutano líquido y, a la mitad de la adición de isobutano, se inyectó trietilaluminio para igualar 1 ppm del isobutano en el reactor. Luego el reactor se calentó a la temperatura especificada, 40 105 °C. Finalmente, se añadió etileno al reactor para igualar una presión fija, normalmente 3792 kPa (550 psig), que se mantuvo durante el experimento. Se dejó que la agitación continuara durante el tiempo especificado, generalmente alrededor de una hora, y se anotó 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 el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recuperar un polvo de polímero granular. En todos los casos, el reactor estuvo limpio, sin indicios de 45 incrustaciones en la pared, recubrimientos u otras formas de suciedad. El polvo de polímero se retiró y se pesó. La actividad se especificó como gramos de polímero producido por gramo de catalizador sólido cargado por hora.

El índice de fusión (MI, g/10 min) se determinó según la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2,160 gramos.

50 Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron usando una unidad de cromatografía a alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 mL/minuto a una temperatura de 145 °C. Se usó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/L como estabilizante en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 μ L con una concentración de polímero nominal de 1,5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 150 °C durante 5 horas con agitación suave ocasional. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8x300 mm) y se 55 calibraron con un patrón de polietileno lineal amplio (Phillips Marlex® BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular. Los siguientes ejemplos no están de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO 1

Los CATs del tipo descrito en la presente memoria se prepararon tratando un catalizador de cromo soportado en sílice o sílice-titanio con una fuente de sulfato. Se usaron dos catalizadores para estos experimentos. Se obtuvo un catalizador de Cr/sílice de W.R. Grace Corp. con el nombre HA30W, con un área superficial de 500 m²/g y un volumen de poros de 1,6 ml/g. También se obtuvo un catalizador de Cr/sílice-titanio de W.R. Grace con el nombre comercial MAGNAPORE® 964, con un contenido de titanio del 4% en peso, un área superficial de aproximadamente 550 m²/g y un volumen de poros de aproximadamente 2,4 ml/g.

En estos experimentos, el sulfato se incorporó a estos catalizadores de dos maneras. Primero, se disolvió ácido sulfúrico en agua, aproximadamente 3 ml de metanol por cada gramo de catalizador a tratar. Luego, esta disolución acuosa se agregó al catalizador seco, para producir una consistencia de arena húmeda. En otras palabras, la cantidad de líquido se eligió de forma que el catalizador simplemente lo adsorbiera sin formar una suspensión húmeda. Luego se secó el catalizador a 110 °C durante 16 horas.

En el segundo método de incorporación de sulfato, el catalizador se mezcló, en ausencia de disolvente, con la cantidad deseada de sulfato de amonio. Luego la mezcla se calcinó en un lecho fluidizado a la temperatura deseada. El sulfato de amonio se descompuso durante la calcinación liberando amoníaco y también vapores de ácido sulfúrico, de modo que el catalizador se trató uniformemente con sulfato.

Después de uno de estos dos tratamientos con sulfato, el catalizador se calcinó en un lecho fluidizado a la temperatura deseada en aire seco a 0,03 m/s (0,1 pies/s), durante tres horas en aire seco.

Después se calcinaron muestras de Cr-sílice impregnadas con 0,25, 0,5, o 2,5 mmol/g de H₂SO₄ a una temperatura que varió de aproximadamente 300 °C a 900 °C. La cantidad de sulfato retenido por el catalizador se determinó mediante análisis de combustión, y los resultados se representan en la Figura 1. El sulfato es bastante volátil y se evapora fácilmente por el calor. Se puede observar que se pierde mucho sulfato entre 400 °C y 500 °C. Se descubrió que el sulfato proporciona ventajas cuando la temperatura de activación se mantiene baja, por ejemplo, a menos de 600 °C.

La porosidad y el área superficial de los CATs se determinaron por porosimetría de nitrógeno. Se descubrió que el sulfato no tuvo ningún efecto sobre la porosidad del catalizador Cr/Si, ya que tanto el volumen de poros como el área superficial del catalizador no se vieron afectados por la impregnación con H₂SO₄. Estos resultados se presentan en la Tabla 1. Cada número se ha corregido con la masa añadida del sulfato adsorbido a esa temperatura.

Tabla 1

Temperatura (°C)	mmol de sulfato restantes/g de catalizador	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poros (mL/g)
300	1,15	467	1,38
400	0,93	458	1,36
500	0,23	483	1,64
700	0,07	482	1,63
871	0,03	447	1,43

Se prepararon tres CATs mediante impregnación del catalizador de Cr/sílice anterior con H₂SO₄ para formar mezclas. Las mezclas se secaron luego a una temperatura de 110 °C durante un período de 16 horas antes de la calcinación a 500 °C durante tres horas. Los CATs resultantes se utilizaron para preparar muestras de polímeros (a 105 °C y 3792 kPa (550 psig) como se describió anteriormente), y se determinó el índice de fusión de alta carga (HLMI) de las muestras de polímero. Se demostró que el índice de fusión de alta carga de las muestras de polímero aumentó en comparación con el de los polímeros preparados con un Cr/sílice sin sulfato. Estos resultados se presentan en la Figura 2.

La Figura 3 muestra el cambio en la distribución de MW causado por la adición de 1 mmol/g de H₂SO₄ (impregnación) a un Cr/sílice, que luego se calcinó a 400 °C. Obsérvese que el sulfato cambió la distribución de MW por la introducción de una gran cantidad de polímeros de bajo MW. El M_w global disminuyó, y el MI y el HLMI aumentaron.

La Figura 4 muestra el cambio en la distribución de MW causado por el tratamiento con sulfato de un catalizador de Cr/sílice cuando la temperatura de calcinación fue de 500 °C. Las muestras de dos CATs, designados de manera colectiva CAT-1 y CAT-2, se prepararon como se ha descrito previamente en la presente memoria mediante impregnación con H₂SO₄. En concreto, para CAT-1, se impregnó Cr/sílice con H₂SO₄ para dar una mezcla que luego se calcinó a una temperatura de 500 °C. CAT-1 tiene una carga de sulfato de 1,0 mmol/g. Se prepararon muestras de CAT-2 impregnando el Cr/sílice con H₂SO₄ y calcinando la mezcla a una temperatura de 500 °C. Las muestras de

CAT-2 tuvieron una carga de sulfato de 0,25 mmol de sulfato/gramo. Las muestras de CAT-1 y CAT-2 se utilizaron para preparar muestras de polímeros, y las MWD de las muestras de polímeros para CAT-1 y CAT-2 se presentan en la Figura 4. Nuevamente, se puede ver que la adición de sulfato provoca un cambio de la distribución de MW hacia la región de bajo MW.

- 5 También se puede ver, comparando la Figura 3 con la Figura 4, que el efecto del sulfato es mayor a las temperaturas de calcinación más bajas. Esto es consistente con la Figura 1, que demuestra que la retención de sulfato está fuertemente influenciada por la temperatura de calcinación.

Además, se observó que hay una contribución de bajo MW, un componente de bajo MW que está presente al principio de la ejecución, que luego disminuye con el tiempo. Sin querer limitarse por la teoría, se contempla que la presencia de sulfato a bajas temperaturas de activación crea sitios activos de corta duración, pero produce un pico de MW muy bajo en la distribución de MW. Esto se muestra en la Figura 6, que muestra el cambio en la distribución de MW con el tiempo. Las muestras de la Figura 6 se prepararon utilizando un catalizador de Cr/sílice que se puso en contacto con H_2SO_4 para dar una mezcla que luego se calcinó a una temperatura de 400 °C. Estos polímeros se fabricaron en las mismas condiciones (105 °C, 3792 kPa (550 psig)) descritas anteriormente. El tiempo de reacción se informa en términos de la productividad que aumentó con el tiempo. La tabla 2 indica la productividad observada para cada perfil de MWD.

Tabla 2

Perfil de MWD	Productividad (g/g)
A	1043
B	608
C	341
D	121

La Figura 6 muestra este pico de bajo MW durante las primeras etapas de la polimerización. En este ejemplo, el catalizador fue Cr/sílice-titania (4% de Ti) y se mezcló en seco con 1 mmol/g de sulfato de amonio. La mezcla se calcinó luego a 650 °C, y luego este catalizador se ensayó en las condiciones descritas anteriormente. Se obtuvieron trazas de GPC de polímeros producidos mediante el mismo Cr/sílice-titania tratado con sulfato, activado a 650 °C, pero en el que se varió el tiempo de reacción. La productividad, que es el rendimiento de polímero por unidad de tiempo, obviamente aumenta con el tiempo. Por lo tanto, la productividad es un sustituto del tiempo de polimerización. Obsérvese que hay un pico de bajo MW distinto obtenido a muy bajas productividades (bajos tiempos de reacción), que es responsable de reducir el MW.

Todos estos resultados demuestran que agregar sulfato a los catalizadores de Cr/sílice antes de la calcinación los hace bastante activos y modifica la distribución de MW para producir un polímero de MW más bajo. La distribución de MW se amplía en el lado de bajo MW. El sulfato se puede agregar como ácido sulfúrico, sulfato de amonio u otro compuesto de sulfato, en el cual el catión es volátil o inofensivo para el proceso. La presencia de sulfato influye en el comportamiento del catalizador. Sin embargo, el sulfato también es bastante volátil y se evapora fácilmente por el calor.

Finalmente, la Tabla 3 resume los cambios en el índice de fusión, índice de fusión de alta carga y M_w obtenidos al añadir sulfato a Cr/sílice y Cr/sílice-titania antes de la calcinación. En la tabla se pueden observar los resultados de dos catalizadores, Cr/sílice y Cr/sílice-titania como se describió anteriormente, a diversas temperaturas de calcinación, a diversas cargas de sulfato, y utilizando los dos métodos de incorporación de sulfato descritos anteriormente (impregnación de H_2SO_4 o mezcla en seco de sulfato de amonio). En la Tabla 3 se puede ver el efecto del sulfato en el índice de fusión, el índice de fusión de alta carga y en el M_w del polímero obtenido de estos catalizadores.

Tabla 3

Catalizador	Fuente de SO ₄	mmol de SO ₄ por g	Temp. de calcinación	Índice de fusión g/10 min	Índice de fusión de alta carga g/10 min	M _w kg/mol	M _w /M _n
Cr/SiO ₂	Ninguna	0,00	400 °C	0,02	6,5	405	49,4
	H ₂ SO ₄ , ac.	1,00	400 °C	3,40	290	102	18,0
Cr/SiO ₂	Ninguna	0,00	500 °C	0,03	1,68	414	25,7
	H ₂ SO ₄ , ac.	0,25	500 °C	0,03	2,70	380	20,9
	H ₂ SO ₄ , ac.	0,50	500 °C	0,03	4,70	351	25,1
	H ₂ SO ₄ , ac.	1,00	500 °C	0,06	4,80	310	30,0
	H ₂ SO ₄ , ac.	2,00	500 °C	0,04	3,90	351	24,0
Cr/SiO ₂	Ninguna	0,00	700 °C	0,11	9,5	238	10,6
	H ₂ SO ₄ , ac.	0,25	700 °C	0,07	5,9	209	14,0
	H ₂ SO ₄ , ac.	0,50	700 °C	0,08	4,6	203	12,9
	H ₂ SO ₄ , ac.	1,00	700 °C	0,08	4,0	203	11,6
	H ₂ SO ₄ , ac.	2,00	700 °C	0,07	2,0	210	10,5
	(NH ₄) ₂ SO ₄ , seco	1,00	700 °C	0,07	7,2	275	13,0
Cr/SiO ₂	Ninguna	0,00	871 °C	0,28	24,0	169	8,9
	H ₂ SO ₄ , ac.	0,25	871 °C	0,18	12,9	134	8,4
	H ₂ SO ₄ , ac.	0,50	871 °C	0,10	10,0	131	6,9
	H ₂ SO ₄ , ac.	1,00	871 °C	0,10	8,5	144	8,8
	H ₂ SO ₄ , ac.	2,00	871 °C	0,36	25,8	130	10,1
Cr/SiO ₂ -TiO ₂	Ninguna	0,00	600 °C	0,36	23,9	203	13,3
	H ₂ SO ₄ , alc.	0,40	600 °C	0,36	27,1	178	15,4
	H ₂ SO ₄ , alc.	1,00	600 °C	0,44	37,6	144	42,5
	(NH ₄) ₂ SO ₄ , seco	0,50	600 °C	1,03	61,7	146	12,9
	(NH ₄) ₂ SO ₄ , seco	1,00	600 °C	0,81	43,2	130	10,8
	Principio de la ejecución	(NH ₄) ₂ SO ₄ , seco	1,00	600 °C	5,01	294	72
Cr/SiO ₂ -TiO ₂	Ninguna	0,00	650 °C	0,40	26,1	174	9,9
	H ₂ SO ₄ , alc.	0,25	650 °C	0,49	27,3	150	9,4
	H ₂ SO ₄ , alc.	0,50	650 °C	0,66	42,2	142	10
	H ₂ SO ₄ , alc.	1,00	650 °C	0,32	20,7	176	10,9
	H ₂ SO ₄ , alc.	2,00	650 °C	0,39	25,1	161	9,9
Cr/SiO ₂ -TiO ₂	Ninguna	0,00	871 °C	2,81	156	131	9,0
	H ₂ SO ₄ , alc.	0,25	871 °C	4,90	253	97	8,9
	H ₂ SO ₄ , alc.	0,50	871 °C	3,06	165	102	8,0
	H ₂ SO ₄ , alc.	1,00	871 °C	3,23	159	88	7,5
	H ₂ SO ₄ , alc.	2,00	871 °C	2,11	116	129	7,8

ac. = acuoso, alc. = alcohol

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:
 - poner en contacto un material de soporte de sílice con un agente de sulfatación para formar un material de soporte de sílice sulfatada que comprende aniones sulfato;
- 5
 - tratar térmicamente el material de soporte de sílice sulfatada para formar un material de soporte de sílice sulfatada tratado térmicamente; poner en contacto el material de soporte de sílice sulfatada tratado térmicamente con un compuesto que contiene cromo para formar una mezcla; y
 - tratar térmicamente la mezcla para formar un catalizador de polimerización, en donde el catalizador de polimerización tiene un contenido de anión sulfato del 0,1% en peso al 3,0% en peso;
- 10
 - poner en contacto un monómero con el catalizador de polimerización en condiciones adecuadas para la formación de un polímero; y
 - recuperar el polímero, en donde el polímero tiene un peso molecular promedio en peso que se reduce del 5% al 99% cuando se compara con el peso molecular promedio en peso de un polímero obtenido de un catalizador por lo demás idéntico hecho sin sulfato.
- 15
 2. El método de la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico del material de soporte de sílice sulfatada comprende calentar el material de soporte de sílice sulfatada a una temperatura de 300 °C a 900 °C durante un periodo de tiempo de 1 minuto a 24 horas.
 3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el tratamiento térmico de la mezcla comprende calentar la mezcla a una temperatura de 400 °C a 800 °C durante un periodo de tiempo de 30 minutos a 15 horas en una atmósfera que contiene oxígeno.
- 20
 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente de sulfatación comprende SO₃, H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, CuSO₄, ZnSO₄, ZrOSO₄, TiOSO₄, (NH₄)HSO₄, (NH₄)HSO₃, Cr₂(SO₄)₃, o combinaciones de los mismos.
 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente de sulfatación comprende un material precursor de sulfatación, en el que opcionalmente el material precursor de sulfatación comprende sales de sulfato, SO₃, haluros de azufre, o combinaciones de los mismos.
- 25
 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador de polimerización tiene un contenido de material de soporte de sílice del 90% en peso al 99,9% en peso basado en el peso final del catalizador de polimerización.
- 30
 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador de polimerización tiene un contenido de cromo del 0,1% en peso al 10,0% en peso basado en el peso final del catalizador de polimerización.
 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además secar el material de soporte de sílice sulfatada, la mezcla, o ambos.
 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además transformar el polímero en un artículo.
- 35

FIG. 1

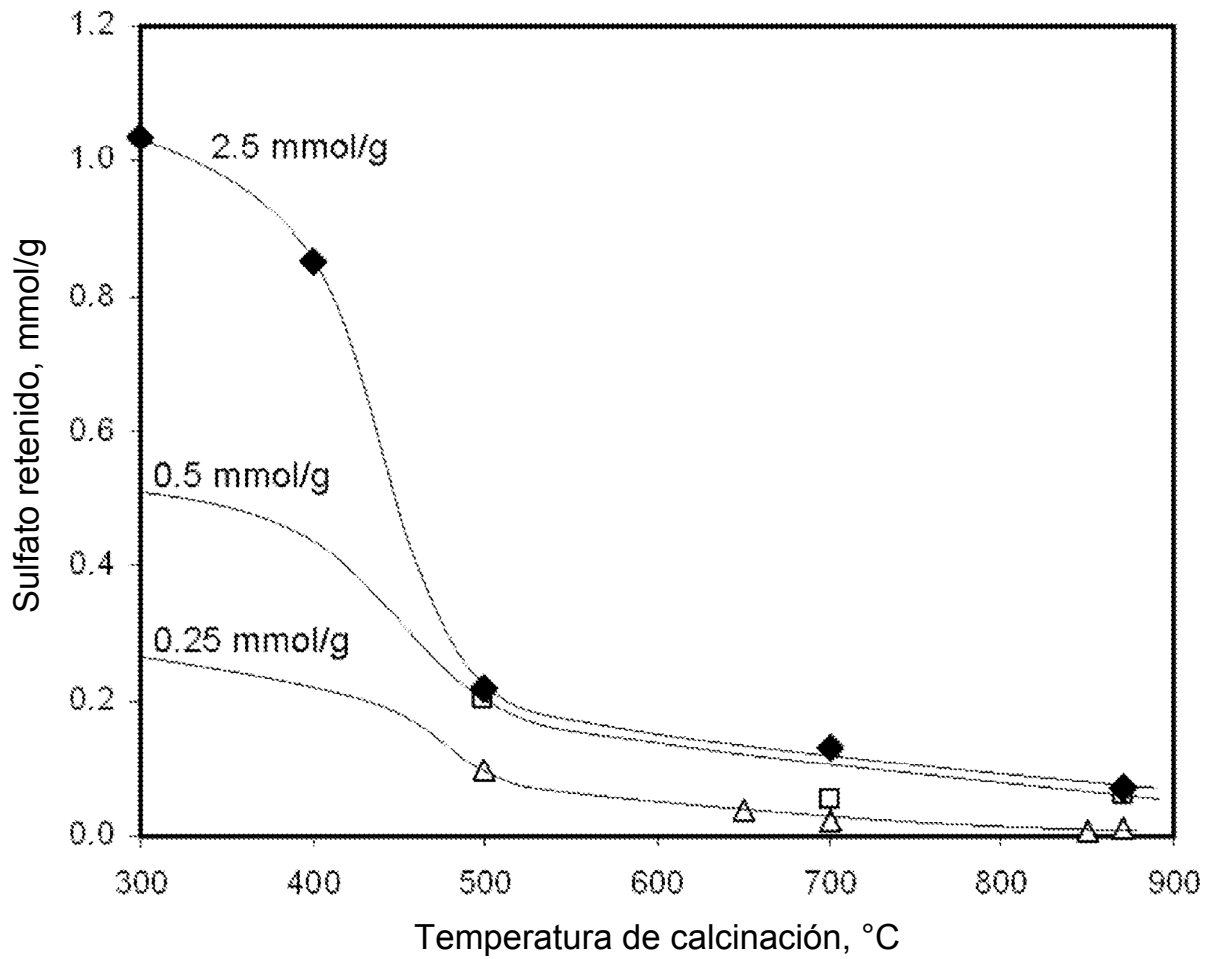


FIG. 2

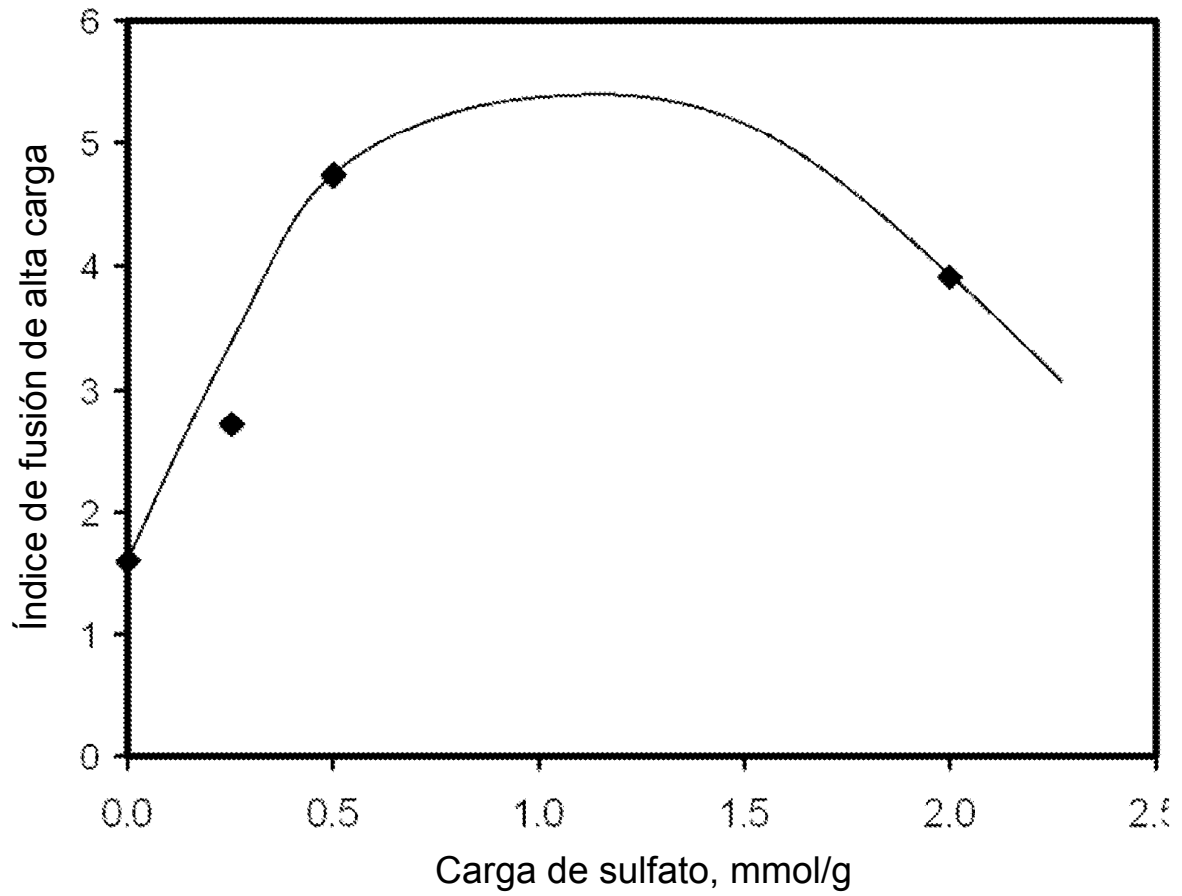


FIG. 3

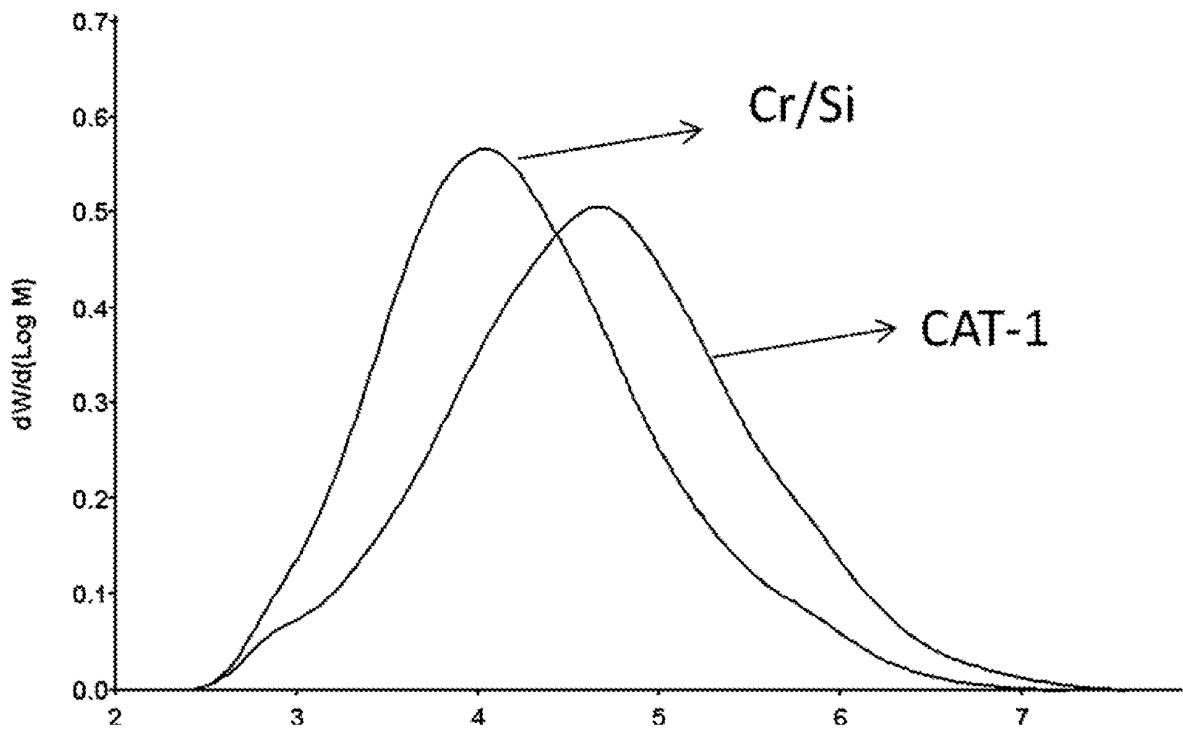


FIG. 4

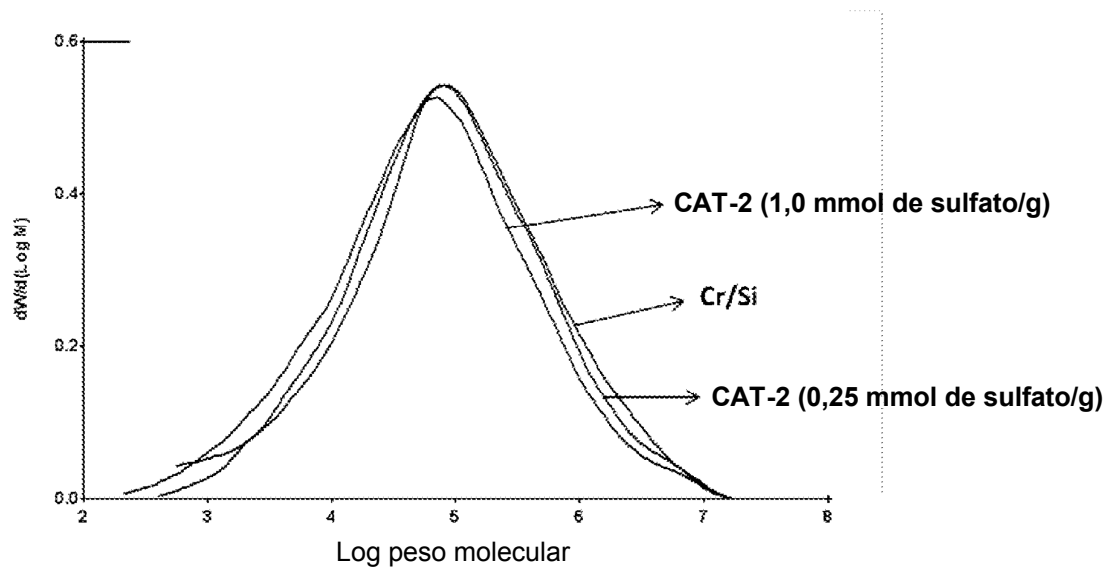


FIG. 5

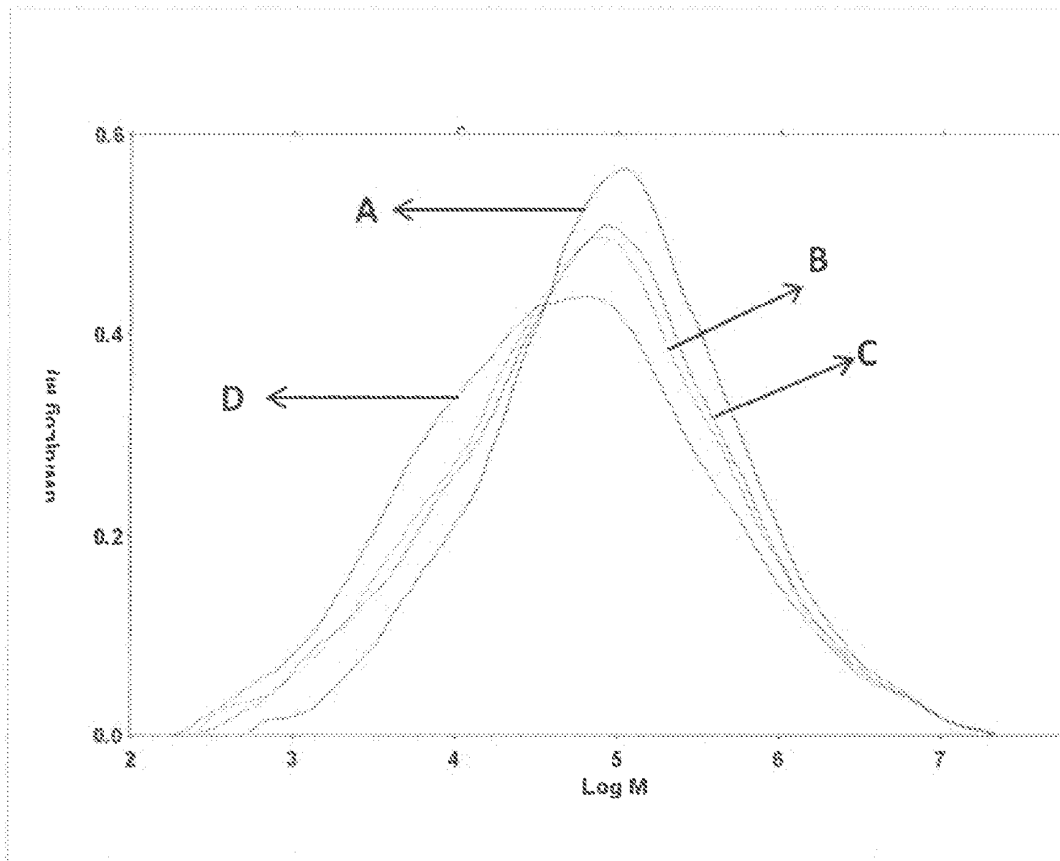


FIG. 6

