

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 050**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2016 PCT/US2016/051902**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017 WO17048930**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2016 E 16775037 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3350234**

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

30 Prioridad:

18.09.2015 US 201514858512

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

27.02.2020

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)**

**10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**PRAETORIUS, JEREMY M.;
SCHWERDTFEGER, ERIC D;
MCDANIEL, MAX P;
CYMBALUK, TED H.;
BOXELL, CONNER D;
CLEAR, KATHY S y
SOLENERGER, ALAN L**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 745 050 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

Campo técnico

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

Antecedentes

Las mejoras en los métodos para preparar catalizadores de polimerización de olefinas pueden reducir los costos asociados con la producción de catalizadores y mejorar la economía del proceso. Así, existe una necesidad continua de desarrollar nuevos métodos para preparar catalizadores de polimerización de olefinas.

10 Compendio

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

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra un análisis termogravimétrico de las muestras del ejemplo 2.

Descripción detallada

15 En el presente documento se describen métodos para la preparación de un catalizador de polimerización. En una realización, el método comprende poner en contacto un soporte de sílice, alcóxido de titanio y acetato de cromo básico en condiciones adecuadas para la formación de un catalizador de polimerización. En una realización, un catalizador de polimerización producido como se describe en el presente documento da como resultado menores emisiones de compuestos orgánicos volátiles (por sus siglas en inglés, VOCs) durante la producción (por ejemplo, activación mediante calcinación) cuando se compara con un catalizador similar y se denominan catalizadores de menor emisión (por sus siglas en inglés, LECs).

20 Un soporte de sílice adecuado para uso en la presente descripción puede tener un área superficial y un volumen efectivo de poro para proporcionar la producción de un catalizador activo (por ejemplo, un LEC). En una realización, el soporte de sílice posee una área superficial en el intervalo de aproximadamente 250 m²/gramo a aproximadamente 1000 m²/gramo, alternativamente de aproximadamente 250 m²/gramo a aproximadamente 700 m²/gramo, alternativamente de aproximadamente 250 m²/gramo a aproximadamente 600 m²/gramo, o alternativamente, más de 250 m²/gramo. El soporte de sílice además se puede caracterizar por un volumen de poro mayor que aproximadamente 1,0 cm³/gramo, o alternativamente mayor que aproximadamente 1,5 cm³/gramo. En una realización, el soporte de sílice se caracteriza por un volumen de poro que varía de aproximadamente 1,0 cm³/gramo a aproximadamente 2,5 cm³/gramo. El soporte de sílice además se puede caracterizar por un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros, alternativamente de aproximadamente 25 micrómetros a aproximadamente 300 micrómetros, o alternativamente de aproximadamente 40 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros. En general, el tamaño de poro promedio del soporte de sílice varía de aproximadamente 10 Angstroms a aproximadamente 1000 Angstroms. En una realización, el tamaño de poro promedio del material de soporte está en el intervalo de 50 Angstroms a 500 Angstroms, mientras que en otra realización más, el tamaño de poro promedio varía de 75 Angstroms a 350 Angstroms.

35 El soporte de sílice puede contener más del 50 por ciento (%) de sílice, alternativamente más del 80% de sílice, alternativamente más del 95% de sílice en peso del soporte. El soporte de sílice se puede preparar usando cualquier método adecuado, por ejemplo el soporte de sílice se puede preparar sintéticamente hidrolizando tetraclorosilano (SiCl₄) con agua o poniendo en contacto silicato de sodio con un ácido mineral. Un ejemplo de soporte de sílice adecuado para uso en esta descripción incluye sin limitación ES70, que es un material de soporte de sílice con un área superficial de 300 m²/g, y un volumen de poro de 1,6 cc/g que está disponible comercialmente de PQ Corporation. El soporte puede incluir componentes adicionales que no afecten adversamente al LEC, como zirconia, alúmina, toria, magnesia, fluoruro, sulfato, fosfato o mezclas de los mismos.

45 El soporte de sílice puede estar presente en el LEC en una cantidad de aproximadamente 50 por ciento en peso (% en peso) a aproximadamente 99% en peso, o alternativamente de aproximadamente 80% en peso a aproximadamente 99% en peso. En el presente documento, el porcentaje de soporte de sílice se refiere al porcentaje en peso final del soporte de sílice asociado con el catalizador por el peso total del catalizador después de todas las etapas de procesamiento (por ejemplo, después de la activación final mediante calcinación).

50 La fuente del titanio puede ser un tetraalcóxido de titanio. En una realización, el compuesto que contiene titanio es *n*-propóxido de titanio Ti(OnPr)₄.

La cantidad de titanio presente en el LEC puede variar desde aproximadamente 0,1% en peso hasta aproximadamente 10% en peso de titanio en peso del LEC, alternativamente desde aproximadamente 0,5% en peso hasta

aproximadamente 5% en peso de titanio, alternativamente desde aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 4% en peso, o alternativamente desde aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 4% en peso. En otra realización, la cantidad de titanio puede variar desde aproximadamente 1% en peso hasta aproximadamente 5% en peso. En el presente documento, el porcentaje de titanio se refiere al porcentaje en peso final de titanio asociado con la composición del catalizador en peso total de la composición del catalizador después de todas las etapas de procesamiento (por ejemplo, después de la activación final mediante calcinación).

La fuente del cromo puede ser cualquier compuesto que contenga cromo que sea sustancialmente soluble en metanol. En el presente documento, "sustancialmente soluble" se refiere a una solubilidad de al menos 0,1 gramos/litro. Los ejemplos no limitativos de compuestos que contienen cromo adecuados para uso en la presente descripción incluyen acetato de cromo básico, acetato de cromo, nitrato de cromo (III) noahidratado, trióxido de cromo y cromato de *t*-butilo. En una realización, el LEC comprende acetato de cromo básico.

La cantidad de cromo presente en el catalizador puede variar de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso en peso del LEC, alternativamente de aproximadamente 0,25% en peso a aproximadamente 3% en peso, o alternativamente de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente el 1,5% en peso. En el presente documento, el porcentaje de cromo se refiere al porcentaje final de cromo asociado con el material de soporte por el peso total del material después de todas las etapas de procesamiento (por ejemplo, después de la activación final mediante calcinación).

El seco del soporte de sílice se puede llevar a cabo en un intervalo de temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 220 °C durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 24 horas, o alternativamente de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 12 horas. El seco del material de soporte se puede llevar a cabo en una atmósfera inerte (por ejemplo, bajo vacío, He, Ar o gas nitrógeno). El material resultante se denomina soporte seco. La sequedad del soporte de sílice se puede medir como pérdida de peso al secar a una temperatura de 250 °C. En una realización, la pérdida por seco del soporte seco es menor que aproximadamente 3% en peso, alternativamente menor que aproximadamente 2% en peso, o alternativamente menor que aproximadamente 1% en peso.

En una realización, el método para la preparación de un LEC comprende además suspender el soporte seco con metanol seco. En el presente documento, "metanol seco" se refiere a metanol que tiene un contenido de agua de menos de aproximadamente 0,1% en peso. El soporte seco se puede suspender por contacto con metanol seco en una cantidad que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 veces el peso total del soporte seco, o alternativamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 veces el peso total del soporte seco. El material resultante se denomina soporte seco en suspensión.

El método para la preparación de un LEC comprende además enfriar el soporte seco en suspensión. El soporte seco en suspensión se enfría a una temperatura inferior a unos 60 °C, o alternativamente a menos de unos 50 °C. El material resultante se denomina soporte seco en suspensión enfriado.

El método para la preparación de un LEC comprende además la adición de un alcóxido de titanio, al soporte seco en suspensión enfriado para producir un soporte seco en suspensión enfriado titanado. El alcóxido de titanio puede comprender igual o menos de veinticuatro átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de alcóxidos de titanio adecuados para uso en la presente descripción incluyen alcóxidos de titanio que comprenden cadenas de alquilo lineales. En una realización, el alcóxido de titanio excluye cadenas de alquilo ramificadas. En una realización, el alcóxido de titanio comprende *n*-propóxido de titanio (es decir, $Ti(O_nPr)_4$), *n*-butóxido de titanio (es decir, $Ti(O_nBu)_4$), o combinaciones de los mismos. El titanio se puede añadir directamente al soporte seco en suspensión enfriado con una mezcla vigorosa de modo que el titanio se dispersa eficientemente por toda la suspensión. Tras la adición del alcóxido de titanio al soporte seco en suspensión enfriado, la mezcla resultante se puede agitar a temperatura ambiente durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 30 horas, alternativamente de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 12 horas, o alternativamente de aproximadamente 30 minutos a unas 5 horas.

En una realización, el método para la preparación de un LEC comprende además la adición de un compuesto que contiene cromo (por ejemplo, acetato de cromo básico) al soporte seco en suspensión enfriado titanado. El material resultante se denomina soporte en suspensión metalizado.

En una realización, el método para la preparación de un LEC comprende además la adición de un compuesto que contiene cromo (por ejemplo, acetato de cromo básico) al soporte seco en suspensión enfriado. El material resultante se denomina un soporte seco en suspensión enfriado cromado. El soporte seco en suspensión enfriado cromado se puede poner en contacto con un compuesto que contiene titanio (por ejemplo, $Ti(O_nPr)_4$) como se describe en el presente documento para producir un soporte seco en suspensión enfriado cromado titanado.

En una realización alternativa, el método para la preparación de un LEC puede comprender la adición de un compuesto que contiene cromo (por ejemplo, acetato de cromo básico) al soporte seco para dar como resultado un soporte seco cromado. El soporte seco cromado se puede suspender después para producir un soporte seco cromado en suspensión. El soporte seco cromado en suspensión se puede enfriar entonces como se describe en el presente

documento para producir un soporte seco cromado en suspensión enfriado. El soporte seco cromado en suspensión enfriado se puede poner en contacto con un compuesto que contiene titanio (por ejemplo, $Ti(O\eta Pr)_4$) como se describe en el presente documento para producir un soporte seco cromado en suspensión enfriado titanado.

5 En otra realización más, el método para la preparación de un LEC comprende además la adición de un compuesto que contiene cromo (por ejemplo, acetato de cromo básico) al soporte seco en suspensión que da como resultado un soporte seco en suspensión cromado. El soporte seco en suspensión cromado se puede enfriar posteriormente como se describe en el presente documento para producir un soporte seco en suspensión cromado enfriado. El soporte seco en suspensión cromado enfriado se puede poner en contacto con un compuesto que contiene titanio (por ejemplo, $Ti(O\eta Pr)_4$) como se describe en el presente documento para producir un soporte seco en suspensión cromado titanado enfriado.

10 En el presente documento, el soporte seco en suspensión enfriado titanado cromado, el soporte seco en suspensión enfriado cromado titanado, el soporte seco cromado en suspensión enfriado titanado y el soporte seco en suspensión cromado enfriado titanado se refieren colectivamente a soportes metalizados.

15 En cada una de las realizaciones anteriores que dan como resultado la producción de un soporte metalizado, se debe entender que las condiciones de procesamiento son similares a las descritas anteriormente en el presente documento (por ejemplo, tiempos de mezcla, tiempos de agitación, tiempos de calentamiento, tiempos de enfriamiento, temperaturas de enfriamiento, etc.) pueden ser aplicadas. En una realización, para cada uno de los métodos descritos de preparación de un soporte metalizado se aplican las condiciones de procesamiento descritas en el presente documento.

20 En diversas realizaciones, el compuesto que contiene cromo (por ejemplo, acetato de cromo básico) se puede añadir en cualquier punto del proceso después de secar la sílice y antes de completar la eliminación del metanol. En algunas realizaciones, el compuesto que contiene cromo (por ejemplo, acetato de cromo básico) se puede disolver en el disolvente de metanol antes de suspender la sílice.

25 En una realización, un método para preparar un LEC comprende además someter el soporte en suspensión metalizado a un tratamiento térmico. En una realización, el tratamiento térmico comprende calentar el soporte en suspensión metalizado a una temperatura cercana al punto de ebullición del metanol (es decir, de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 70 °C). El método de la presente descripción comprende además la adición de agua al soporte en suspensión metalizado antes y/o durante el tratamiento térmico y antes de la eliminación completa del metanol. En el presente documento, la "eliminación completa" de la eliminación del metanol se refiere a menos de aproximadamente el 10 por ciento en volumen (10% en volumen) del volumen de metanol original restante, alternativamente, menos de aproximadamente 9% en volumen, alternativamente menos de aproximadamente 8% en volumen, alternativamente, menos de aproximadamente 7% en volumen, alternativamente menos de aproximadamente 6% en volumen, alternativamente menos de aproximadamente 5% en volumen, alternativamente menos de aproximadamente 4% en volumen, alternativamente menos de aproximadamente 3, alternativamente menos de aproximadamente 2% en volumen, o alternativamente menos de aproximadamente 1% en volumen. Se añade agua al soporte en suspensión metalizado en una cantidad que varía de aproximadamente 0,1 mol a aproximadamente 10 moles por mol de titanio, alternativamente de aproximadamente 1 mol a aproximadamente 8 moles, o alternativamente de aproximadamente 2 moles a aproximadamente 5 moles. El material resultante de la adición de agua y calentamiento de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 70 °C se denomina soporte metalizado hidratado.

35 40 En una realización, el soporte en suspensión metalizado se puede someter a tratamiento térmico a una temperatura de al menos aproximadamente 150 °C, alternativamente de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C, o alternativamente de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 220 °C para un período de tiempo de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 30 horas, o alternativamente de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 15 horas, o alternativamente de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 8 horas. El agua se añade al soporte en suspensión metalizado en cualquier punto después de la adición de titanio para producir también un soporte metalizado hidratado. El agua se puede añadir en cualquier forma, es decir, sólido, líquido, vapor o disolución.

50 El soporte metalizado hidratado se puede someter después a un tratamiento térmico adicional a una temperatura de al menos aproximadamente 150 °C, alternativamente de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C, o alternativamente de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 220 °C durante un tiempo período de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 30 horas, o alternativamente de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 15 horas, o alternativamente de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 8 horas. El material resultante se denomina precatizador seco.

55 En una realización, el precatizador seco se trata térmicamente (es decir, se calcina) para formar un LEC. El tratamiento térmico del precatizador seco se puede llevar a cabo utilizando cualquier método adecuado, por ejemplo, la fluidización. Sin querer limitarse por la teoría, el tratamiento térmico del precatizador seco puede dar como resultado un aumento en la cantidad de cromo hexavalente presente en el catalizador. En una realización, el tratamiento térmico del precatizador seco se lleva a cabo en cualquier atmósfera adecuada, como aire, oxígeno, gases inertes (por ejemplo, Ar) o monóxido de carbono calentando a una temperatura de aproximadamente 400 °C a

aproximadamente 1000 °C, alternativamente de aproximadamente 450 °C a aproximadamente 900 °C, alternativamente de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 800 °C, o alternativamente de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 700 °C. El tratamiento con calor se puede llevar a cabo durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas, alternativamente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 12 horas, o alternativamente de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 12 horas.

En una realización, una o más de las etapas descritas anteriormente en el presente documento para la preparación de un LEC se pueden llevar a cabo en un reactor o sistema de reactor. En una realización alternativa, una o más de las etapas descritas anteriormente en el presente documento para la preparación de un LEC se pueden realizar fuera de un reactor o sistema de reactor. En tales realizaciones, uno o más parámetros de preparación (por ejemplo, tratamiento térmico del precatalizador seco) se pueden ajustar para facilitar la formación del LEC.

El método de la presente descripción comprende además la adición de agua al precatalizador en suspensión. Se añade agua al catalizador en suspensión en una cantidad que varía entre aproximadamente 0,1 mol y aproximadamente 10 moles por mol de titanio, alternativamente entre aproximadamente 1 mol y aproximadamente 8 moles, o alternativamente entre aproximadamente 2 moles y aproximadamente 5 moles. El agua se puede añadir en cualquier forma, es decir, sólido, líquido, vapor o disolución.

Los catalizadores de la presente descripción (es decir, LECs) son adecuados para uso en cualquier método de polimerización de olefinas, utilizando diversos tipos de reactores de polimerización. En una realización, un polímero de la presente descripción se produce mediante cualquier método de polimerización de olefinas, utilizando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se usa en el presente documento, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros y/o copolímeros. Los homopolímeros y/o copolímeros producidos en el reactor se pueden denominar resina y/o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen, pero no se limitan a aquellos que se pueden denominar lotes, continuos, todos, en suspensión, en fase gaseosa, en disolución, de alta presión, tubulares, autoclave u otros reactores y/o reactores. Los reactores en fase de gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores de suspensión de sólidos pueden comprender bucles verticales y/o horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave y/o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos y/o continuos. Los procesos continuos pueden utilizar la descarga o transferencia intermitente y/o continua del producto. Los procesos también pueden incluir el reciclaje directo parcial o total de monómero no reaccionado, comonómero no reaccionado, catalizador y/o cocatalizadores, diluyentes, y/o otros materiales del proceso de polimerización.

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

Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser las mismas o diferentes de las condiciones operativas de cualquier otro reactor involucrado en el proceso global de producción del polímero de la presente descripción. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no limitado a, reactores múltiples en bucle, reactores en fase gas múltiples, una combinación de reactores en bucle y gas, reactores de alta presión múltiples o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los reactores múltiples pueden operar en serie o en paralelo. En una realización, se puede emplear cualquier disposición y/o cualquier combinación de reactores para producir el polímero de la presente descripción.

Según un aspecto de la realización, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle. Tales reactores son comunes, pueden comprender bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, sistema catalítico y, opcionalmente, cualquier comonómero se pueden alimentar continuamente en un reactor de suspensión de bucle, donde se produce la polimerización. Generalmente, los procesos 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 poliméricas y el diluyente. El efluente del reactor se puede vaporizar súbitamente para eliminar los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden usar varias tecnologías para esta etapa de separación que incluye pero no limita 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; o separación por centrifugación.

Los procesos típicos de polimerización en suspensión (también conocidos como procesos en forma de partículas) se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415, por ejemplo; cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo condiciones de 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. No. 5,455,314, que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

Según otro aspecto más de la realización, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gas. 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 bajo condiciones de polimerización. Se puede extraer una corriente de reciclaje del lecho fluidizado y reciclarla nuevamente al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se puede extraer del reactor y se puede añadir 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 la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gaseosa se describe en las Patentes de EE.UU. N° 4,588,790, 5,352,749 y 5,436,304, que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

Según otro aspecto más de la realización, 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 monómeros nuevos, 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 se pueden entremezclar para la polimerización. Se puede emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

Según otro aspecto más de la realización, 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. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero se puede poner 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. Se puede emplear agitación para obtener un mejor control de la temperatura y para mantener uniformes las mezclas de polimerización 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 material bruto, 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 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 polimerización y para proporcionar propiedades del polímero incluyen, pero no se limitan a temperatura, presión, tipo y cantidad de catalizador o co-catalizador, y las concentraciones de varios reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización, según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, y de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización y/o proceso de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y polimerización. La presión para la polimerización en fase líquida en un reactor de bucle típicamente es menor que 6,9 MPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa es normalmente de aproximadamente de 1,4 MPa a 3,45 MPa (200 psig a 500 psig). La polimerización a presión elevada en reactores tubulares o autoclaves generalmente se realiza a aproximadamente 138 MPa a 518 MPa (20000 psig a 75000 psig). Los reactores de polimerización también pueden operar en una región supercrítica que ocurre generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de diversos reactivos se puede controlar para producir polímero sólido con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por el polímero y el método de formación de ese producto pueden variar para determinar las propiedades deseadas del producto final. Las propiedades mecánicas incluyen, pero no se limitan a, resistencia a la tracción, módulo de flexión, resistencia al impacto, deslizamiento, relajación de tensión y ensayos de dureza. Las propiedades físicas incluyen, pero no se limitan a densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea,

temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de fractura, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

5 Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores y donadores de electrones generalmente son importantes para la producción de estas propiedades de polímero específicas. El comonómero se puede usar para controlar la densidad del producto. Se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores se pueden usar para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. La concentración de venenos se puede minimizar, ya que los venenos pueden impactar las reacciones y/o afectar a las propiedades del producto polimérico. Se pueden usar modificadores para controlar las propiedades del producto y los donadores de electrones afectan la estereoregularidad.

10 Los polímeros tales como homopolímeros de polietileno y copolímeros de etileno con otras mono-olefinas se pueden producir de la manera descrita anteriormente utilizando los LECs preparados como se describe en el presente documento. Las resinas de polímero producidas como se describe en la presente memoria se pueden transformar 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 polimérica se puede extruir en una lámina, que después se termoconforma en 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.

20 En una realización, un LEC preparada como se describe en el presente documento da como resultado una reducción en el nivel de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) producidos durante la preparación del catalizador. Por ejemplo, los VOCs pueden comprender hidrocarburos, compuestos aromáticos, alcoholes, cetonas o combinaciones de los mismos. En una realización, los VOCs comprenden alquenos, alternativamente propileno, buteno, etileno, o combinaciones de los mismos. Los LECs producidos como se describe en el presente documento se pueden caracterizar por las emisiones de VOC que se reducen de aproximadamente un 50% a aproximadamente un 99% en comparación con las emisiones de un catalizador similar. En el presente documento, un "de lo contrario un catalizador similar" se refiere a un catalizador de cromo-sílice-titanía que se ha preparado utilizando el mismo proceso, excepto sin la adición de agua en las cantidades descritas en el presente documento. Alternativamente, las emisiones de VOCs de LEC preparadas como se describe en el presente documento se reducen en más de aproximadamente el 50%, alternativamente en más de aproximadamente el 75%, alternativamente en más de aproximadamente el 90%, o alternativamente en más de aproximadamente el 99% en comparación con un catalizador similar. En una realización, el VOC es un alcohol y el LEC tiene emisiones desde aproximadamente el 50% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso basado en el peso del LEC, alternativamente menos de aproximadamente el 20% en peso, alternativamente menos de aproximadamente el 10% en peso, o alternativamente menos de aproximadamente 1% en peso.

Ejemplos

35 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 especificación o las reivindicaciones siguientes de ninguna manera.

40 El índice de fusión (por sus siglas en inglés, MI, g/10 min) se determinó según la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2,160 gramos. El índice de fusión de alta carga (HLMI) de una resina polimérica representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0,209 cm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21,600 gramos a 190 °C. Los valores HLMI se determinan de acuerdo con la condición E de ASTM D1238.

45 Las polimerizaciones se realizaron en 1,2 L de isobutano a 100 °C y 3,79 MPa (550 psi) de etileno con 5 mL de 1-hexeno y se realizaron a una productividad de 3200 g de PE/g de catalizador. La actividad del catalizador se determinó dividiendo la masa de polímero recuperado de la reacción por la cantidad de catalizador utilizado y por el tiempo de polimerización activo.

Ejemplos 1 y 2

50 Se prepararon catalizadores del tipo descrito en el presente documento y se investigaron sus propiedades catalíticas. Específicamente, se preparó un primer catalizador, denominado 11 utilizando gel de sílice (14,74 g) que se había seco a 180 °C y se pesó en un matraz y se colocó bajo una presión positiva de nitrógeno seco. Se añadió suficiente metanol seco a la sílice para formar una suspensión. En un matraz separado, se disolvió acetato de cromo básico (0,485 g, 0,8% en peso) en metanol y después se añadió a la suspensión agitada de gel de sílice. Se añadió gota a gota Ti(OnPr)₄ puro (2,3 ml, 2,7% en peso) a la suspensión agitada de Cr/sílice durante 5-10 minutos, después la mezcla total se dejó agitar durante 15 minutos. La mezcla se calentó después a 100 °C durante 16 horas para destilar completamente el metanol y otros volátiles. En el proceso de calentamiento, se añadió agua a la mezcla (0,74 ml, 5% en peso). Después de enfriar, el precatalizador seco se cargó en un tubo activador de 4,77 cm (1,88 pulgadas) de diámetro. El pre-catalizador se calcinó después en aire seco 0,57-0,75L/min (1,2-1,6 scfh) a 4 °C/min a 650 °C y se

mantuvo a esa temperatura durante 3 horas para formar el catalizador activo. Se preparó un segundo catalizador, denominado 12 utilizando el método descrito para la preparación de I1 sin la adición de agua.

5 Los catalizadores se usaron después para preparar polímeros. Los ensayos de polimerización se realizaron en un reactor de acero de 2,65 L equipado con un agitador marino que giraba a 500 rpm. El reactor se rodeó por una camisa de acero inoxidable a través de la cual circulaba una corriente de agua caliente, que permitía un control preciso de la temperatura del reactor dentro de medio grado centígrado, con la ayuda de instrumentos de control electrónico. Una pequeña cantidad de catalizador (0,05 a 0,10 g) se cargó primero en el reactor bajo nitrógeno seco. A continuación, se añadieron aproximadamente 0,6 L de isobutano líquido, seguido de 5 mL de 1-hexeno e isobutano líquido adicional hasta un total de 1,2 L y el reactor se calentó a la temperatura establecida de 100 °C. Después se añadió etileno al reactor, que se mantuvo a 3,79 MPa (550 psi) en todo el curso del experimento. El reactor se llevó a una productividad de 3200 g • de polietileno/g • de catalizador según lo determinaron los controladores de flujo de la instrumentación del reactor en base al flujo de etileno al reactor. Después de la productividad asignada, se detuvo el flujo de etileno y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recuperar un polvo de polímero granular. El polvo seco se retiró y se pesó. La actividad se determinó a partir del peso del polvo seco y el tiempo medido. El HLMI y el MI de los polímeros producidos a partir de estos catalizadores se determinaron y se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Catalizador	Actividad (g/g/h)	HLMI	MI
I1	4.923	16,43	0,49
I2	4.624	18,00	0,44

Estos dos ensayos muestran que la adición de agua después de la adición de Ti no dañó la actividad o el potencial índice de fusión del polímero preparado a partir del catalizador. Sin embargo, la adición de agua eliminó los volátiles no deseados durante la calcinación posterior, como se muestra en el siguiente ejemplo.

20 Ejemplo 3

Un precatalizador de Cr/sílice-titania seco (15,87 g) preparado en el ejemplo 12 se suspendió en MeOH (~ 50 mL). A la suspensión de Cr/sílice-titania se le añadió agua (0,8 mL) y la mezcla se dejó agitar durante 30 minutos. La mezcla se calentó después a 100°C durante la noche para eliminar los componentes volátiles por destilación y se denominó como 13.

25 El precatalizador seco tratado con agua (13) se comparó mediante TGA con el mismo precatalizador seco que no recibió tratamiento con agua (C1, Figura 1), y se puede observar que 13 tratado con agua contiene material orgánico significativamente menos volátil que el C1. Tanto el pre-catalizador tratado con agua (13) como el control (C1) se activaron después por calcinación en aire seco 0,57-0,75 L/min (1.2-1.6 scfh) a 4 °C/min a 650 °C durante 3 horas para formar el catalizador activo.

30 Los resultados de la polimerización, que se muestran en la tabla a continuación, nuevamente demuestran que no hay una pérdida significativa en la actividad o el potencial de MI de este tratamiento de agua adicional, como se ve en la Tabla 2.

Tabla 2

Catalizador	Actividad (g/g/h)	HLMI	MI
I3	5.476	12,01	0,24
C1	5.563	10,65	0,21

Ejemplo 4

35 Se investigó la solubilidad de los titanatos de alquilo utilizados en la preparación de LECs. A un matraz seco bajo una atmósfera de nitrógeno se añadieron 625 mg de acetato de cromo básico y 30 ml de isopropanol. La mezcla se calentó a 78°C durante una hora para disolver el cromo, que permaneció en disolución al enfriar. Después de enfriar la solución verde resultante a temperatura ambiente, se añadieron con agitación 2,8 ml de Ti(O/Pr)₄. La disolución permaneció homogénea durante varias horas antes de usarse en la preparación de un catalizador de Cr/sílice-titania.

40 Se añadió acetato de cromo básico (625 mg) y 30 mL de metanol a temperatura ambiente a un matraz seco bajo una atmósfera de nitrógeno. El cromo se disuelve fácilmente para formar una disolución verde homogénea. A esta disolución se le añadieron 2,8 mL de Ti(O/Pr)₄. Se observó que la precipitación de un sólido blanco comenzó después de tres minutos, demostrando que estos alcóxidos de titanio no son solubles en metanol. Si bien no deseamos estar limitados por la teoría, creemos que esto se debe al rápido intercambio de grupos alcoxi para formar grupos metóxido de titanio.

Sin embargo, el metanol tuvo menos dificultades, debido a la facilidad con que se disuelve el acetato de cromo, y debido a su bajo punto de ebullición, lo que hace que el catalizador final sea más fácil de secar. En consecuencia, el uso de metanol agiliza en gran medida el proceso de producción. La Tabla 3 a continuación muestra los puntos de ebullición de otros disolventes no acuosos capaces de disolver la sal de cromo.

5

Tabla 3

Disolvente orgánico	Punto de ebullición
Metanol	64,7 °C
Etanol	78,4 °C
Isopropanol	82,6 °C
<i>n</i> -Propanol	97,0 °C
Isobutanol	108,0 °C
<i>n</i> -butanol	117,4 °C

Ejemplo 5

Se preparó un LEC del tipo descrito en el presente documento. Específicamente, la sílice se secó a una temperatura de aproximadamente 150 °C a 200 °C durante 5 a 24 horas. La sílice se suspendió después en 2 a 3 veces su propio peso de metanol seco que contenía menos de 0,1% de agua. La suspensión se enfrió después a menos de 40 °C. Opcionalmente, se puede añadir acetato de cromo básico a esta suspensión, pero si se eleva la temperatura para disolver el Cr, la suspensión después se debe enfriar posteriormente antes de la adición de titanio. Después se añadió rápidamente *n*-propóxido de titanio a la suspensión enfriada a alta velocidad de agitación para promover una reacción rápida y la mezcla se dejó agitar en estado frío durante 1 a 30 horas. Opcionalmente se puede añadir acetato de cromo básico a esta suspensión en este punto del proceso. La temperatura se elevó a 65 °C. Después se añadió agua durante el calentamiento en una cantidad de 2 a 10 moles por mol de titanio. La mezcla se dejó agitar a 65 °C durante 1 a 3 horas. Después el disolvente, el agua y el subproducto de *n*-propanol se eliminaron por destilación y se secaron a 150 °C durante 5 a 30 horas para generar un precatizador. El precatizador se calcinó posteriormente entre 400 °C y 1000 °C para generar un catalizador.

Aunque se han mostrado y descrito varias realizaciones, un experto en la técnica puede hacer modificaciones a estas sin apartarse del espíritu y enseñanzas de la descripción. Las realizaciones descritas en el presente documento son solo ejemplares, y no se pretende que sean limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita en el presente documento y están en el alcance de la descripción. Cuando los intervalos o limitaciones numéricas se indican expresamente, debe entenderse que dichos intervalos o limitaciones expresados incluyen intervalos o limitaciones iterativos de una magnitud semejante que se encuentra en los intervalos o limitaciones indicados expresamente (p. ej., de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye 2, 3, 4, etc.; mayor que 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). Se pretende que el uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación signifique que se requiere el elemento objeto, o alternativamente, que no se requiere. Se pretende que ambas alternativas estén dentro del alcance de la reivindicación. Debe entenderse que el uso de términos más amplios, como comprende, incluye, tener, etc., proporciona soporte para términos más limitados, como que consiste en, que consiste esencialmente en, que comprende sustancialmente, 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. Cada una y todas las reivindicaciones se incorporan en la especificación 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 implica que es técnica anterior con respecto a la presente divulgación, especialmente cualquier referencia que pueda tener una fecha de publicación posterior a la fecha de prioridad de la presente solicitud. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones citadas en el presente documento se incorporan en esta por referencia, hasta el grado de que proporcionan detalles ilustrativos, de procedimiento u otros suplementarios a los mostrados en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:
 - a) secar un material de soporte que comprende sílice a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 220 °C para formar un soporte seco;
 - 5 b) poner en contacto el soporte seco con metanol para formar un soporte en suspensión;
 - c) posteriormente a b), enfriar el soporte en suspensión a una temperatura inferior a aproximadamente 60 °C para formar un soporte en suspensión enfriado;
 - d) después de c), poner en contacto el soporte en suspensión enfriado con un alcóxido de titanio para formar un soporte titanado;
 - 10 e) tratar térmicamente el soporte titanado calentando a una temperatura igual o superior a aproximadamente 150 °C durante un período de tiempo de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 30 horas para eliminar el metanol y producir un soporte titanado seco, que además comprende la adición de un compuesto que contiene cromo antes de la eliminación completa del metanol para formar un precatalizador, y que comprende además la adición de agua en una cantidad que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 moles por mol de titanio después de la adición del alcóxido de titanio.
 - 15
2. El método de la reivindicación 1 que comprende además calcinar el precatalizador a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 1000 °C durante un período de tiempo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas para formar un catalizador de polimerización.
3. El método de la reivindicación 1 en donde la sílice se seca durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 24 horas y la pérdida de peso al secar el soporte seco es inferior a aproximadamente 2% en peso.
- 20 4. El método de la reivindicación 1 en donde el metanol está presente en una cantidad que varía de aproximadamente 2 veces a aproximadamente 3 veces el peso del soporte seco.
5. El método de la reivindicación 1 en donde el metanol tiene un contenido de agua de menos de aproximadamente 0,1% en peso.
- 25 6. El método de la reivindicación 1 en donde la sílice se caracteriza por un área de superficie de aproximadamente 250 m²/g a aproximadamente 1000 m²/g y un volumen de poro mayor que aproximadamente 1,0 cm³/g.
7. El método de la reivindicación 1 en donde el alcóxido de titanio comprende titanio *n*-propóxido.
8. El método de la reivindicación 1 en donde el alcóxido de titanio está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso en peso total del catalizador.
- 30 9. El método de la reivindicación 1 en donde el compuesto que contiene cromo comprende acetato de cromo básico.
10. El método de la reivindicación 1 en donde el compuesto que contiene cromo está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso total del catalizador.
11. El método de la reivindicación 1 en donde se reduce la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) emitidos durante la calcinación a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 1000 °C durante un período de tiempo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas se reduce entre aproximadamente el 50% y aproximadamente el 100% cuando se compara con la cantidad de VOC emitido durante la calcinación de un catalizador similar por otra parte preparado sin la adición de agua.
- 35 12. El método de la reivindicación 1 en donde una cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC) emitidos durante la calcinación a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 1000 °C durante un período de tiempo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas es menos de aproximadamente el 2% en peso.
- 40

Figura 1

