

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 927**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2017 PCT/US2017/027872**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2017 WO17184483**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2017 E 17737923 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023 EP 3445790**

54 Título: **Modificador del índice de flujo de polímero**

30 Prioridad:

20.04.2016 US 201662325175 P

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

27.11.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LESTER, CHARLES D.;
GOODE, MARK G.;
LYNN, TIMOTHY R.;
CANN, KEVIN J.;
MOORHOUSE, JOHN H.;
MATTHEWS, WILLIAM A.;
SUN, KEFU y
ALEXANDRE, FRANCOIS**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 954 927 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

Modificador del índice de flujo de polímero

5 **Campo de la descripción**

Las realizaciones de la presente descripción se refieren a modificar un índice de flujo de polímero, más específicamente, las realizaciones se refieren a modificar un índice de flujo de polímero utilizando un modificador del índice de flujo con un catalizador de cromo.

10

Antecedentes

El documento EP-A-1 207 170 se refiere a un proceso para la (co)polimerización en fase gaseosa de olefinas en un reactor de lecho fluidizado usando un catalizador de óxido de cromo caracterizado por que la polimerización se realiza en presencia de un modificador de estructura de polímero.

15

El documento US-A-5 155 186 se refiere a un proceso de polimerización de homopolímero y copolímero de etileno y a los productos producidos a partir del mismo.

20

El documento US-A-2012/277386 se refiere a un Proceso de control del índice de fusión.

Pueden utilizarse polímeros para varios productos que incluyen películas y tuberías, entre otros. Los polímeros pueden formarse haciendo reaccionar uno o más tipos de monómero en una reacción de polimerización. Existe un enfoque continuo de la industria en el desarrollo de materiales y/o métodos nuevos y mejorados que puedan utilizarse para formar polímeros que tengan una o más propiedades deseables.

25

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra un ejemplo de una porción de un sistema de polimerización según una o más realizaciones de la presente descripción.

30

La Figura 2 ilustra el índice de flujo de polímero y la productividad del catalizador para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo con un catalizador de cromo.

La Figura 3 ilustra la densidad del polímero y la densidad aparente fluidizada para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo con un catalizador de cromo.

35

La Figura 4 ilustra el índice de flujo de polímero y la productividad del catalizador para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo con un catalizador de cromo.

40

La Figura 5 ilustra la densidad del polímero y la densidad aparente fluidizada para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo con un catalizador de cromo.

La Figura 6 ilustra el índice de flujo de polímero y la productividad del catalizador para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo con un catalizador de cromo.

45

La Figura 7 ilustra la densidad del polímero y la densidad aparente fluidizada para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo con un catalizador de cromo.

50 **Descripción detallada**

En la presente descripción se describen métodos que modifican un índice de flujo de polímero y polímeros formados a partir de los mismos. Como se describe en la presente descripción, el índice de flujo de polímero es una propiedad que puede afectar a la idoneidad de un polímero para aplicaciones particulares. El índice de flujo de polímero, que también puede denominarse índice de flujo de fusión, es una medida del flujo de fusión de un polímero, p. ej., un polímero termoplástico. El índice de flujo de polímero puede utilizarse como una medida indirecta del peso molecular. Por ejemplo, un índice de flujo de polímero mayor asociado a un polímero particular puede indicar que el polímero particular tiene un peso molecular promedio más bajo que otro polímero asociado a un índice de flujo de polímero relativamente menor. Debido a que algunos polímeros que tienen un índice de flujo de polímero particular pueden no ser adecuados para varias aplicaciones particulares, puede ser deseable modificar el índice de flujo de polímero para que los polímeros sean adecuados para varias aplicaciones particulares, por ejemplo.

60

Las realizaciones de la presente descripción proporcionan métodos para modificar un índice de flujo de polímero. Un método para modificar un índice de flujo de polímero puede incluir proporcionar monómeros de etileno, p. ej., una alimentación de monómero de etileno, a un reactor de polimerización; proporcionar un catalizador de cromo al reactor de polimerización; y

65

proporcionar un modificador del índice de flujo al reactor de polimerización, en donde el modificador del índice de flujo se selecciona de dióxido de carbono, monóxido de carbono, 2,4-hexadieno y combinaciones de los mismos, por ejemplo.

Sorprendentemente, se ha descubierto que un índice de flujo de polímero puede modificarse, p. ej., disminuirse o aumentarse, utilizando un modificador del índice de flujo con un catalizador de cromo, como se analiza adicionalmente en la presente descripción. Las realizaciones de la presente descripción prevén que el modificador del índice de flujo se selecciona de dióxido de carbono, monóxido de carbono, 2,4-hexadieno y combinaciones de los mismos.

Como se ha mencionado, en la presente descripción se describen métodos para modificar un índice de flujo de polímero y polímeros formados a partir de los mismos. Como se usa en la presente descripción, un “polímero” tiene dos o más unidades de polímero iguales o diferentes derivadas de uno o más monómeros diferentes, p. ej., homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. Un “homopolímero” es un polímero que tiene unidades de polímero que son iguales. Un “copolímero” es un polímero que tiene dos o más unidades de polímero que son diferentes entre sí. Un “terpolímero” es un polímero que tiene tres o más unidades de polímero que son diferentes entre sí. “Diferente”, en referencia a unidades de polímero, indica que las unidades de polímero difieren entre sí en al menos un átomo o son diferentes isoméricamente. En consecuencia, la definición de copolímero, como se usa en la presente descripción, incluye terpolímeros y similares.

Las realizaciones de la presente descripción prevén que el polímero puede ser una poliolefina. Como se usa en la presente descripción, una “olefina”, que puede denominarse “alqueno”, se refiere a un compuesto lineal, ramificado o cíclico que incluye carbono e hidrógeno y que tiene al menos un doble enlace. Como se usa en la presente descripción, cuando se hace referencia a un polímero o copolímero como que comprende, p. ej., que se forma a partir de, una olefina, la olefina presente en dicho polímero o copolímero es la forma polimerizada de la olefina. Por ejemplo, cuando se dice que un copolímero tiene un contenido de etileno del 75 % en peso al 85 % en peso, se entiende que la unidad de polímero en el copolímero se deriva de etileno en la reacción de polimerización y las unidades derivadas están presentes en el 75 % en peso al 85 % en peso, basándose en el peso total del polímero. Una α -olefina superior se refiere a una α -olefina que tiene 4 o más átomos de carbono.

Las poliolefinas incluyen polímeros hechos de monómeros de olefina tales como etileno, es decir, polietileno, y monómeros de alfa-olefina superior lineales o ramificados que contienen de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los ejemplos de monómeros de alfa-olefina superior incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 3,5,5-trimetil-1-hexeno. Los ejemplos de poliolefinas incluyen polímeros a base de etileno, que tienen al menos un 50 % en peso de etileno, que incluyen los copolímeros de etileno-1-buteno, etileno-1-hexeno y etileno-1-octeno, entre otros. Otras olefinas que pueden utilizarse incluyen monómeros etilénicamente insaturados, diolefinas que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monómeros de vinilo y olefinas cíclicas, por ejemplo. Los ejemplos de los monómeros pueden incluir, pero no se limitan a, norborneno, norbornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenciclobutano, estirenos, estireno sustituido con alquilo, etiliden norborneno, dicitropentadieno y ciclopenteno. En varias realizaciones, puede producirse un copolímero de etileno, donde se polimeriza con etileno, p. ej., en un proceso en fase gaseosa un comonómero que tiene al menos una alfa-olefina que tiene de 4 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono y, lo más preferiblemente, de 4 a 8 átomos de carbono. En otra realización, puede polimerizarse etileno y/o propileno con al menos dos comonómeros diferentes, opcionalmente uno de los cuales puede ser un dieno, para formar un terpolímero.

Las realizaciones de la presente descripción prevén que los polímeros pueden tener una densidad de 0,920 a 0,970 g/cm³. Por ejemplo, los polímeros pueden tener una densidad de $\geq 0,920$ g/cm³, $\geq 0,930$ g/cc, $\geq 0,935$ g/cm³, $\geq 0,940$ g/cm³ o $\geq 0,945$ g/cm³, y $\leq 0,970$ g/cm³, $\leq 0,960$ g/cm³, $\leq 0,950$ g/cm³, $\leq 0,935$ g/cm³, $\leq 0,930$ g/cm³ o $\leq 0,925$ g/cm³, o cualquier combinación de cualquier valor alto o bajo enumerado en la presente descripción. Por ejemplo, los polímeros pueden tener una densidad de 0,925 a 0,950 g/cm³, de 0,930 a 0,940 g/cm³, de 0,935 a 0,945 g/cm³ y de 0,935 a 0,950 g/cm³, entre otros.

Generalmente, un contenido de comonómero relativamente mayor puede dar como resultado una densidad relativamente menor. Los copolímeros de polietileno del presente documento pueden tener un contenido de comonómero del ≥ 0 a 15 % en peso basándose en el peso total del copolímero de polietileno, p. ej., del 1,0 al 12,0 % en peso, del 2,0 al 10,0 % en peso, del 2,0 al 8,0 % en peso, del 2,0 al 7,0 % en peso, del 2,0 al 6,0 % en peso, por ejemplo, donde los copolímeros de polietileno comprenden unidades de comonómero derivadas de 1-buteno y/o 1-hexeno.

Las realizaciones de la presente descripción prevén que los polímeros pueden tener un peso molecular promedio en peso (Pm) $\geq$ aproximadamente 100.000 g/mol, $\geq$ aproximadamente 150.000 g/mol $\geq$ aproximadamente 200.000 g/mol, $\geq$ aproximadamente 300.000 g/mol, $\geq$ aproximadamente 400.000 g/mol, $\geq$ aproximadamente 500.000 g/mol, $\geq$ aproximadamente 750.000 g/mol o $\geq$ aproximadamente 1.000.000 g/mol. De forma adicional o alternativamente, el Pm puede ser $\leq$ aproximadamente 1.000.000 g/mol, $\leq$ aproximadamente 750.000 g/mol, $\leq$ aproximadamente 500.000 g/mol, $\leq$ aproximadamente 400.000 g/mol, $\leq$ aproximadamente 300.000 g/mol, $\leq$ aproximadamente 200.000 g/mol o $\leq$ aproximadamente 150.000 g/mol, o combinaciones de valores altos o bajos que proporcionan intervalos, como se enumera en la presente descripción.

Las realizaciones de la presente descripción prevén que los polímeros pueden tener un índice de flujo de polímero, p. ej., un índice de flujo de polímero modificado, de $\geq$ aproximadamente 0,01 g/10 min, $\geq$ aproximadamente 0,02 g/10 min, $\geq$ aproximadamente 0,10 g/10 min, $\geq$ aproximadamente 0,50 g/10 min, $\geq$ aproximadamente 0,75 g/10 min, $\geq$

aproximadamente 1,0 g /10 min, $\geq$ aproximadamente 2,0 g/10 min, $\geq$ aproximadamente 5,0 g/10 min, $\geq$ aproximadamente 10,0 g/10 min o $\geq$ aproximadamente 25,0 g/10 min. De forma adicional o alternativamente, el índice de flujo de polímero puede ser $\leq$ aproximadamente 50,0 g/10 min, p. ej., $\leq$ aproximadamente 25,0 g/10 min, $\leq$ aproximadamente 10,0 g/10 min, $\leq$ aproximadamente 5,0 g/10 min, $\leq$ aproximadamente 2,0 g/10 min, $\leq$ aproximadamente 1,0 g/10 min o $\leq$ aproximadamente 0,50 g/ 10 minutos El índice de flujo de polímero puede estar en un intervalo que incluye una combinación de cualesquier valores altos y bajos descritos en la presente descripción. Por ejemplo, los polímeros pueden tener un índice de flujo de polímero en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50,0 g/10 min, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25,0 g/10 min, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10,0 g/10 min, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5,0 g/10 min, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,0 g/10 min, entre otros.

Como se ha mencionado, las realizaciones de la presente descripción proporcionan métodos para modificar un índice de flujo de polímero utilizando un modificador del índice de flujo. El modificador del índice de flujo puede utilizarse para modificar, p. ej., cambiar, un índice de flujo de polímero del polímero. Por ejemplo, puede utilizarse un proceso de polimerización para formar un polímero que tiene un primer índice de flujo de polímero; posteriormente puede añadirse un modificador del índice de flujo al proceso de polimerización para modificar el índice de flujo de polímero a un segundo índice de flujo de polímero que es diferente del primer índice de flujo de polímero. De forma adicional o alternativamente, puede utilizarse un proceso de polimerización, que incluye un modificador del índice de flujo, para formar un polímero que tiene un primer índice de flujo de polímero, donde el primer índice de flujo de polímero es diferente de un segundo índice de flujo de polímero que se lograría formando el polímero a través del proceso de polimerización sin utilizar el modificador del índice de flujo.

Las realizaciones de la presente descripción prevén que el modificador del índice de flujo se selecciona de dióxido de carbono.

En la presente descripción, el dióxido de carbono se utiliza en una cantidad activa como modificador del índice de flujo. El dióxido de carbono, es decir, la cantidad activa, es de 0,50 partes por millón a 50,00 partes por millón basándose en los monómeros de etileno utilizados para formar el polímero, p. ej., la alimentación de monómero de etileno. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de 0,50 partes por millón a 50,00 partes por millón; por ejemplo, el dióxido de carbono puede ser de un límite inferior de 0,50 partes por millón, 1,00 parte por millón, 2,50 partes por millón, 5,00 partes por millón, 10,00 partes por millón o 15,00 partes por millón basándose en los monómeros de etileno a un límite superior de 50,00 partes por millón, 45,00 partes por millón, 40,00 partes por millón, 37,50 partes por millón, 35,00 partes por millón o 30,00 partes por millón basándose en los monómeros de etileno. Para una o más realizaciones, el dióxido de carbono puede ser de aproximadamente 25 partes por millón basándose en la alimentación de monómero de etileno. Como se usa en la presente descripción, “partes por millón” indica partes por millón en volumen (ppmv), salvo que se indique lo contrario.

Utilizar un modificador del índice de flujo que comprende dióxido de carbono puede proporcionar, p. ej., formar, un polímero que tiene un índice de flujo de polímero, p. ej., un índice de flujo de polímero modificado, que se reduce en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende dióxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene un índice de flujo de polímero, p. ej., el índice de flujo de polímero modificado, que se reduce de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 % en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 %; por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende dióxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene un índice de flujo de polímero que se reduce de un límite inferior de aproximadamente 5 %, aproximadamente 7 %, aproximadamente 10 % o aproximadamente 15 % a un límite superior de aproximadamente 50 %, aproximadamente 45 %, aproximadamente 40 % o aproximadamente 35 %, en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Para una o más realizaciones, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende dióxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene un índice de flujo de polímero que se reduce aproximadamente 30 %, en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo.

Utilizar un modificador del índice de flujo que comprende dióxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad que se reduce en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende dióxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad que se reduce en aproximadamente 0,0002 g/cm³ a aproximadamente 0,0040 g/cm³ en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente 0,0002 g/cm³ a aproximadamente 0,0040 g/cm³; por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende dióxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad que se reduce en un límite inferior de aproximadamente 0,0002 g/cm³, 0,00025 g/cm³ o 0,00028 g/cm³ a un límite superior de aproximadamente 0,0040 g/cm³, 0,0035 g/cm³ o 0,0032 g/cm³.

Utilizar un modificador del índice de flujo que comprende dióxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad aparente fluidizada que aumenta en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad aparente fluidizada diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende dióxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad aparente fluidizada que aumenta de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5,5 % en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad aparente fluidizada diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5,5 %; por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende dióxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad aparente fluidizada que aumenta de un límite inferior de aproximadamente 0,5 %, aproximadamente 0,7 %, aproximadamente 1,0 % o aproximadamente 1,5 % a un límite superior de aproximadamente 5,5 %, aproximadamente 5,0 %, aproximadamente 4,7 % o aproximadamente 4,5 %, en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad aparente fluidizada diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo.

El monóxido de carbono descrito en la presente descripción puede utilizarse en una cantidad activa como modificador del índice de flujo. El monóxido de carbono, es decir, la cantidad activa, puede ser de 0,010 partes por millón a 2,000 partes por millón basándose en los monómeros de etileno utilizados para formar el polímero, p. ej., la alimentación de monómero de etileno. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de 0,010 partes por millón a 2,000 partes por millón; por ejemplo, el monóxido de carbono puede ser de un límite inferior de 0,010 partes por millón, 0,015 partes por millón, 0,020 partes por millón, 0,025 partes por millón, 0,030 partes por millón o 0,050 partes por millón basándose en los monómeros de etileno a un límite superior de 2,00 partes por millón, 1,750 partes por millón, 1,500 partes por millón, 1,250 partes por millón, 1,150 partes por millón o 1,000 partes por millón basándose en los monómeros de etileno. Para una o más realizaciones, el monóxido de carbono puede ser de aproximadamente 0,20 partes por millón basándose en la alimentación de monómero de etileno. Para una o más realizaciones, el monóxido de carbono puede ser de aproximadamente 0,50 partes por millón basándose en la alimentación de monómero de etileno.

Utilizar un modificador del índice de flujo que comprende monóxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene un índice de flujo de polímero, p. ej., un índice de flujo de polímero modificado, que se reduce en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende monóxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene un índice de flujo de polímero, p. ej., el índice de flujo de polímero modificado, que se reduce de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 % en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 %; por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende monóxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene un índice de flujo de polímero que se reduce de un límite inferior de aproximadamente 5 %, aproximadamente 7 %, aproximadamente 10 % o aproximadamente 15 % a un límite superior de aproximadamente 50 %, aproximadamente 45 %, aproximadamente 40 % o aproximadamente 35 %, en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Para una o más realizaciones, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende monóxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene un índice de flujo de polímero que se reduce aproximadamente 30 %, en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo.

Utilizar un modificador del índice de flujo que comprende monóxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad que se reduce en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende monóxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad que se reduce en aproximadamente 0,0002 g/cm³ a aproximadamente 0,0040 g/cm³ en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente 0,0002 g/cm³ a aproximadamente 0,0040 g/cm³; por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende monóxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad que se reduce en un límite inferior de aproximadamente 0,0002 g/cm³, 0,00022 g/cm³ o 0,00024 g/cm³ a un límite superior de aproximadamente 0,0040 g/cm³, 0,0035 g/cm³ o 0,0032 g/cm³.

Utilizar un modificador del índice de flujo que comprende monóxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad aparente fluidizada que aumenta en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad aparente fluidizada diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende monóxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad aparente fluidizada que aumenta de aproximadamente 2,0 % a aproximadamente 12,5 % en comparación con un segundo polímero que

tiene una densidad aparente fluidizada diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente 2,0 % a aproximadamente 12,5 %; por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende monóxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una

5 densidad aparente fluidizada que aumenta de un límite inferior de aproximadamente 2,0 %, aproximadamente 2,5 %, aproximadamente 3,0 % o aproximadamente 3,5 % a un límite superior de aproximadamente 12,5 %, aproximadamente 12,0 %, aproximadamente 11,5 % o aproximadamente 11,0 %, en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad aparente fluidizada diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo.

10 El 2,4-hexadieno descrito en la presente descripción puede utilizarse en una cantidad activa como modificador del índice de flujo. El 2,4-hexadieno, es decir, la cantidad activa, puede ser de 0,05 partes por millón a 5,00 partes por millón basándose en los monómeros de etileno utilizados para formar el polímero, p. ej., la alimentación de monómero de etileno. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de 0,05 partes por millón a 5,00 partes por millón; por ejemplo, el 2,4-hexadieno

15 puede ser de un límite inferior de 0,05 partes por millón, 0,10 partes por millón o 0,50 partes por millón basándose en los monómeros de etileno a un límite superior de 5,00 partes por millón, 4,50 partes por millón o 4,00 partes por millón basándose en los monómeros de etileno. Para una o más realizaciones, el 2,4-hexadieno puede ser de aproximadamente 0,70 partes por millón basado en la alimentación de monómero de etileno. Para una o más realizaciones, el 2,4-hexadieno puede ser de aproximadamente 2,78 partes por millón basado en la alimentación de monómero de etileno.

20 Utilizar un modificador del índice de flujo que comprende 2,4-hexadieno puede proporcionar un polímero que tiene un índice de flujo de polímero, p. ej., un índice de flujo de polímero modificado, que aumenta en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Por ejemplo, utilizar un modificador

25 del índice de flujo que comprende 2,4-hexadieno puede proporcionar un polímero que tiene un índice de flujo de polímero, p. ej., el índice de flujo de polímero modificado, que aumenta de aproximadamente 10 % a aproximadamente 75 % en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente 10 % a aproximadamente 75 %; por ejemplo,

30 utilizar un modificador del índice de flujo que comprende 2,4-hexadieno puede proporcionar un polímero que tiene un índice de flujo de polímero que aumenta de un límite inferior de aproximadamente 10 %, aproximadamente 12 % o aproximadamente 15 a un límite superior de aproximadamente 75 %, aproximadamente 73 % o aproximadamente 70 %, en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo.

35 Para una o más realizaciones, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende 2,4-hexadieno puede proporcionar un polímero que tiene un índice de flujo de polímero que aumenta aproximadamente 50 %, en comparación con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo.

40 Utilizar un modificador del índice de flujo que comprende 2,4-hexadieno puede proporcionar un polímero que tiene una densidad que aumenta en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende 2,4-hexadieno puede proporcionar un polímero que tiene una densidad que se reduce de aproximadamente 0,0005 g/cm³ a aproximadamente

45 0,0030 g/cm³ en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente 0,0005 g/cm³ a aproximadamente 0,0030 g/cm³; por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende 2,4-hexadieno puede proporcionar un polímero que tiene una densidad que aumenta de un límite inferior de aproximadamente 0,0005 g/cm³, 0,0007 g/cm³ o 0,0010 g/cm³ a un límite superior de aproximadamente 0,0030 g/cm³, 0,0027 g/cm³ o 0,0025 g/cm³.

Utilizar un modificador del índice de flujo que comprende 2,4-hexadieno puede proporcionar un polímero que tiene una densidad aparente fluidizada que disminuye en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad aparente fluidizada diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una

55 cantidad activa del modificador del índice de flujo. Por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende 2,4-hexadieno puede proporcionar un polímero que tiene una densidad aparente fluidizada que disminuye de aproximadamente 5,0 % a aproximadamente 15,0 % en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad aparente fluidizada diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente

60 5,0 % a aproximadamente 15,0 %; por ejemplo, utilizar un modificador del índice de flujo que comprende monóxido de carbono puede proporcionar un polímero que tiene una densidad 2,4-hexadieno, aparente fluidizada que disminuye de un límite inferior de aproximadamente 5,0 %, aproximadamente 6,0 % o aproximadamente 7,0 % a un límite superior de aproximadamente 15,0 %, aproximadamente 14,0 % o aproximadamente 13,0 %, en comparación con un segundo polímero que tiene una densidad aparente fluidizada diferente, donde el segundo polímero se forma mediante el mismo proceso de

65 polimerización, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo.

La Figura 2 ilustra el índice de flujo de polímero y la productividad del catalizador para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo, es decir, dióxido de carbono, con un catalizador de cromo. La Figura 3 ilustra la densidad del polímero y la densidad aparente fluidizada para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo, es decir, dióxido de carbono, con un catalizador de cromo. La Figura 4 ilustra el índice de flujo de polímero y la productividad del catalizador para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo, es decir, monóxido de carbono, con un catalizador de cromo (no dentro de la materia reivindicada). La Figura 5 ilustra la densidad del polímero y la densidad aparente fluidizada para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo, es decir, monóxido de carbono, con un catalizador de cromo (no dentro de la materia reivindicada). La Figura 6 ilustra el índice de flujo de polímero y la productividad del catalizador para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo, es decir, 2,4-hexadieno, con un catalizador de cromo (no dentro de la materia reivindicada). La Figura 7 ilustra la densidad del polímero y la densidad aparente fluidizada para utilizar una cantidad activa de modificador del índice de flujo, es decir, 2,4-hexadieno, con un catalizador de cromo (no dentro de la materia reivindicada). La Figura 6 y la Figura 7 (no dentro de la materia reivindicada) ilustran que el índice de flujo de polímero y la densidad del polímero pueden pasar los valores máximos con niveles crecientes de 2,4-hexadieno; la densidad aparente fluidizada puede pasar un valor mínimo; y la productividad del catalizador puede disminuir con niveles crecientes de 2,4-hexadieno. Como se usan en la presente descripción, “valor máximo” y “valor mínimo” se refieren cada uno a valores extremos respectivos asociados a una línea de tendencia respectiva, p. ej., las líneas de tendencia incluidas en las Figuras 6 y 7, donde las pendientes de las líneas de tendencia respectivas son cero. La Figura 6 y la Figura 7 cada una incluye una línea recta y de puntos respectiva desde el eje y (es decir, donde no se utilizó dióxido de carbono, monóxido de carbono o 2,4-hexadieno para la polimerización) a la mayor concentración de 2,4-hexadieno utilizada en los Ejemplos, para ilustrar los cambios en comparación con las respuestas máximas y mínimas observadas, que las líneas no atraviesan directamente.

Varias realizaciones de la presente descripción prevén que pueden utilizarse uno o más catalizadores para formar los polímeros. El catalizador, que incluye y puede denominarse composición de catalizador, es un catalizador de cromo. Como se usa en la presente descripción, “catalizador de cromo” se refiere a un catalizador que incluye cromo. El catalizador puede incluir un agente reductor. Para varias realizaciones de la presente descripción, el catalizador de cromo es un catalizador de óxido de cromo reducido con alquilo metálico. En otras palabras, puede utilizarse un catalizador de óxido de cromo reducido para formar el polímero que tiene el índice de flujo de polímero modificado, como se describe en la presente descripción. Para el inicio de la polimerización, p. ej., para una polimerización en planta piloto, puede emplearse un catalizador de cromato de sililo reducido con alquilo metálico antes de hacer la transición al catalizador de óxido de cromo reducido. El catalizador de cromato de sililo puede denominarse catalizador de arranque. Alternativamente, el catalizador de óxido de cromo reducido puede usarse para iniciar la polimerización con un rendimiento similar al del catalizador de cromato de sililo.

Pueden usarse compuestos de cromo para preparar catalizadores de óxido de cromo. Los compuestos de cromo incluyen CrO_3 , así como otros compuestos que pueden convertirse en CrO_3 , p. ej., en condiciones de activación. Los ejemplos de compuestos que pueden convertirse en CrO_3 incluyen acetato de cromo, haluro de cromo, nitrato de cromo, acetato de cromo, sulfato de cromo, cromato de amonio, dicromato de amonio u otras sales solubles que contienen cromo. Otros ejemplos de compuestos que pueden convertirse en CrO_3 incluyen los analizados en las patentes US-2.825.721, US-3.023.203, US-3.622.251 y US-4.011.382, por ejemplo. En varias realizaciones, puede utilizarse acetato crómico.

Pueden usarse compuestos de cromato de sililo para preparar los catalizadores de cromato de sililo. Los compuestos de cromato de sililo incluyen cromato de bis-trietilsililo, cromato de bis-tributilsililo, cromato de bis-triisopentilsililo, cromato de bis-tri-2-etilhexilsililo, cromato de bis-tridecilsililo, cromato de bis-tri(tetradecilsililo), cromato de bis-tribencilsililo, cromato de bis-trifenilsililo, cromato de bis-trifenilsililo cromato, cromato de bis-tritolilsililo, cromato de bis-trixilsililo, cromato de bis-trinaftilsililo, cromato de bis-trietilfenilsililo, cromato de bis-trimetilnaftilsililo, cromato de polidifenilsililo y cromato de polidietilsililo. Se analizan ejemplos de dichos catalizadores, por ejemplo, en las patentes US-3.324.101, US-3.704.287 y US-4.100.105, entre otras. En algunas realizaciones, pueden utilizarse cromato de bis-trifenilsililo, cromato de bis-tritolilsililo, cromato de bis-trixilsililo y cromato de bis-trinaftilsililo. En otras realizaciones, puede utilizarse cromato de bis-trifenilsililo.

Los compuestos de cromato de sililo pueden depositarse sobre soportes o bases de catalizadores convencionales, por ejemplo, materiales de óxidos inorgánicos. El compuesto de cromo utilizado para producir un catalizador de óxido de cromo puede depositarse sobre soportes de catalizadores convencionales. El término “soporte”, como se usa en la presente descripción, se refiere a cualquier material de soporte, un material de soporte poroso en una realización ilustrativa, que incluye materiales de soporte inorgánicos u orgánicos. Los soportes pueden ser óxidos inorgánicos que incluyen óxidos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14, y más particularmente, óxidos inorgánicos de átomos de los Grupos 13 y 14. La notación de elementos de Grupo en la presente memoria descriptiva se define en la Tabla periódica de los elementos según la notación ILTPAC 1988 (*ILTPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry* 1960, Blackwell Publ., Londres). En la misma, los Grupos 4, 5, 8, 9 y 15 corresponden respectivamente a los Grupos IVB, VB, IIIA, IVA y VA de la notación Deming (*Chemical Rubber Company's Handbook of Chemistry & Physics*, 48a edición) y a los Grupos IVA, VA, IIIB, IVB y VB de la notación IUPAC 1970 (*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2a edición, Vol. 8, pág. 94). Los ejemplos no limitativos de soportes incluyen óxidos inorgánicos tales como sílice, alúmina, titania, zirconia, torio, así como mezclas de dichos óxidos tales como, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania y similares.

Los materiales de óxido inorgánico, que pueden usarse como soporte en las composiciones catalíticas de la presente descripción, son materiales porosos que tienen un área de superficie y un tamaño de partícula variables. El soporte puede tener un área de superficie en un intervalo de 50 a 1000 metros cuadrados por gramo, y un tamaño de partícula promedio de 20 a 300 micrómetros. En una o más realizaciones, el soporte puede tener un volumen de poro de aproximadamente

0,5 a aproximadamente 6,0 cm³/g y un área de superficie de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 m²/gramo. En una o más realizaciones, el soporte puede tener un volumen de poro de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8 cm³/g y un área de superficie de aproximadamente 245 a aproximadamente 375 m²/gramo. En una o más realizaciones, el soporte puede tener un volumen de poro de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 3,7 cm³/g y un área de superficie de aproximadamente 410 a aproximadamente 620 m²/gramo. En una o más realizaciones, el soporte puede tener un volumen de poro de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,4 cm³/g y un área de superficie de aproximadamente 390 a aproximadamente 590 m²/gramo. Cada una de las propiedades anteriores se mide usando técnicas convencionales como es conocido en la técnica.

El soporte puede comprender sílice, que incluye la sílice amorfa, y sílice amorfa de área de superficie elevada. Dichos materiales de soporte están disponibles en el mercado de varias fuentes. Dichas fuentes incluyen W.R. Grace and Company, que comercializa materiales de soporte de sílice con los nombres comerciales de Sylopol 952 o Sylopol 955, y PQ Corporation, que comercializa materiales de soporte de sílice con diversas designaciones comerciales, que incluyen ES70. La sílice puede estar en forma de partículas esféricas, que se obtienen mediante un proceso de secado por pulverización, por ejemplo. Alternativamente, PQ Corporation comercializa materiales de soporte de sílice con nombres comerciales tales como MS3050 que no se secan por pulverización. Tal como se adquieren, estas sílices no se calcinan, es decir, no se deshidratan. Sin embargo, la sílice que se calcina antes de la compra puede usarse en los catalizadores de la presente descripción.

También pueden usarse como catalizador compuestos de cromo soportados, tales como el acetato de cromo, que están disponibles en el mercado. Las fuentes comerciales incluyen W.R. Grace and Company, que proporciona materiales de cromo sobre soporte de sílice con nombres comerciales tales como Sylopol 957, Sylopol 957HS o Sylopol 957BG, y PQ Corporation, que proporciona materiales de cromo sobre soporte de sílice con diversos nombres comerciales, tales como ES370. El cromo sobre soporte de sílice puede estar en forma de partículas esféricas, que se obtienen mediante un proceso de secado por pulverización. Alternativamente, PQ Corporation proporciona materiales de cromo sobre soporte de sílice con nombres comerciales tales como C35100MS y C35300MS, que no se secan por pulverización. Tal como se adquieren, estas sílices no están activadas. Sin embargo, si está disponible, el cromo soportado sobre sílice que se activa antes de la compra puede usarse en los catalizadores de la presente descripción.

La activación de un catalizador de óxido de cromo soportado puede lograrse a diversas temperaturas, p. ej., de aproximadamente 300 °C hasta una temperatura a la que tiene lugar una sinterización sustancial del soporte. Por ejemplo, los catalizadores activados pueden prepararse en un lecho fluidizado, de la siguiente manera. El paso de una corriente de aire seco u oxígeno a través de un catalizador a base de cromo soportado durante la activación ayuda a desplazar el agua del soporte y convierte, al menos parcialmente, las especies de cromo en Cr+6.

Las temperaturas utilizadas para activar los catalizadores a base de óxido de cromo pueden ser lo suficientemente altas para la reorganización del compuesto de cromo en el material de soporte. Pueden utilizarse temperaturas máximas de activación de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 900 °C durante períodos de más de 1 hora hasta 48 horas. Los catalizadores de óxido de cromo soportados pueden activarse a temperaturas de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 850 °C, de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 700 °C, o de aproximadamente 550 °C a aproximadamente 650 °C. Para una o más realizaciones, las temperaturas de activación son de aproximadamente 600 °C, aproximadamente 700 °C o aproximadamente 800 °C. Los catalizadores de óxido de cromo soportados pueden activarse a una temperatura máxima de activación elegida durante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente 36 horas, de aproximadamente 3 a aproximadamente 24 horas o de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 horas. Para una o más realizaciones, los tiempos máximos de activación son de aproximadamente 4 horas o aproximadamente 6 horas. La activación puede realizarse en un entorno oxidativo; por ejemplo, puede usarse aire u oxígeno bien secado y la temperatura puede mantenerse por debajo de la temperatura a la que se produce una sinterización sustancial del soporte. Después de que se activan los compuestos de cromo, se produce un catalizador de óxido de cromo en forma de partículas de flujo libre y pulverulento.

Después, el catalizador de óxido de cromo activado y enfriado puede suspenderse y ponerse en contacto con un agente reductor, alimentado a una velocidad de alimentación seleccionada durante un período de tiempo seleccionado, para dar como resultado una composición de catalizador que tiene una respuesta de índice de flujo de polímero dentro de un intervalo seleccionado. Después, el disolvente puede retirarse sustancialmente de la suspensión para dar como resultado un polvo de catalizador de flujo libre seco, que puede alimentarse a un sistema de polimerización tal cual o suspenderse en un líquido adecuado antes de la alimentación.

En una o más realizaciones, debido a que los componentes organometálicos utilizados en la preparación de los catalizadores descritos en la presente descripción pueden reaccionar con el agua, el material de soporte preferiblemente debe estar sustancialmente seco. Por ejemplo, cuando los catalizadores a base de cromo son cromatos de sililo, los soportes sin tratar pueden deshidratarse o calcinarse antes de ponerlos en contacto con los catalizadores a base de cromo.

El soporte puede calcinarse a temperaturas elevadas para retirar el agua y/o efectuar un cambio químico en la superficie del soporte. La calcinación del soporte puede realizarse usando un procedimiento conocido por los expertos en la materia.

Por ejemplo, la sílice calcinada puede prepararse en un lecho fluidizado, de la siguiente manera. Un material de soporte de sílice, p. ej., Sylopol 955, puede calentarse en etapas o de forma constante de la temperatura ambiente a la temperatura de calcinación deseada, p. ej., 600 °C, mientras se pasa nitrógeno seco o aire seco a través o sobre el material de soporte. La sílice puede mantenerse a aproximadamente esta temperatura durante aproximadamente 1 a

aproximadamente 4 horas, después de lo cual se deja enfriar a temperatura ambiente. La temperatura de calcinación puede afectar al número de grupos OH en la superficie del soporte; es decir, el número de grupos OH en la superficie del soporte (grupos silanol en el caso de la sílice) es aproximadamente inversamente proporcional a la temperatura de secado o deshidratación: a mayor temperatura, menor contenido de grupos hidroxilo.

Los soportes pueden calcinarse a una temperatura máxima de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 850 °C, de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C o de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 650 °C. Los tiempos de calcinación pueden ser de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 16 horas, de aproximadamente 8 horas a aproximadamente 12 horas.

El compuesto de cromato de sililo puede ponerse en contacto con el soporte calcinado para formar un “catalizador unido”. El compuesto de cromato de sililo puede ponerse en contacto con el material de soporte calcinado en un procedimiento conocido por el experto en la materia. El compuesto de cromato de sililo puede ponerse en contacto con el soporte en forma de solución, suspensión o sólido, o alguna combinación de los mismos, y puede calentarse a cualquier temperatura deseada, durante un tiempo especificado suficiente para efectuar una transformación química/física deseada.

Este contacto y transformación puede realizarse en un disolvente no polar. Los disolventes no polares adecuados pueden ser materiales que sean líquidos a temperaturas de contacto y transformación y en los que algunos de los componentes utilizados durante la preparación del catalizador, es decir, compuestos de cromato de sililo y agentes reductores, sean al menos parcialmente solubles. Los disolventes no polares pueden ser alcanos, particularmente aquellos que contienen de 5 a 10 átomos de carbono, tales como pentano, isopentano, hexano, isohexano, n-heptano, isoheptano, octano, nonano y decano. Pueden ser cicloalcanos, particularmente también pueden usarse los que contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tales como ciclohexano y metilciclohexano. El disolvente no polar también puede ser una mezcla de disolventes. El disolvente no polar puede purificarse antes de su uso, tal como mediante desgasificación al vacío y/o calor o mediante percolación a través de gel de sílice y/o tamices moleculares, para retirar trazas de agua, oxígeno molecular, compuestos polares y otros materiales capaces de afectar negativamente a la actividad del catalizador. Después, un agente reductor puede ponerse en contacto con la suspensión, donde el agente reductor se alimenta a una velocidad de alimentación seleccionada durante un período de tiempo seleccionado para dar como resultado un catalizador que tiene una respuesta de índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado. Alternativamente, después de soportar el compuesto de cromato de sililo en el soporte, y antes de añadir el agente reductor, el disolvente puede retirarse sustancialmente mediante evaporación, para producir un cromato de sililo soportado de flujo libre sobre el soporte. El cromato de sililo soportado de este modo puede volver a suspenderse en el mismo disolvente no polar o en uno diferente y ponerse en contacto con un agente reductor para dar como resultado una respuesta de índice de flujo seleccionada.

Una vez que el catalizador está soportado y, en el caso de los catalizadores de óxido de cromo, activado, la composición de catalizador a base de cromo después puede suspenderse en un disolvente no polar, antes de la adición del agente reductor. El catalizador soportado puede ser catalizadores soportados de óxido de cromo, catalizadores de cromato de sililo o una mezcla de ambos. Esta suspensión se prepara mediante mezcla del catalizador soportado con el disolvente no polar. En algunas realizaciones, el compuesto de cromato de sililo soportado no se seca antes de la adición del agente reductor.

Los catalizadores a base de cromo de la presente descripción pueden ponerse en contacto con un agente reductor. Los agentes reductores incluyen compuestos de organoaluminio tales como alquilos de aluminio y alcóxidos de alquilaluminio, por ejemplo. Los alcóxidos de alquilaluminio, de fórmula general R_2AlOR , pueden ser adecuados para su uso en realizaciones de la presente descripción. Los grupos R o alquilo de la fórmula general anterior pueden ser iguales o diferentes, pueden tener de 1 a 12 átomos de carbono en algunas realizaciones, de 1 a 10 átomos de carbono en otras realizaciones, de 2 a 8 átomos de carbono en otras realizaciones y de 2 a 4 átomos de carbono en otras realizaciones. Los ejemplos de alcóxidos de alquilaluminio incluyen, pero no se limitan a, metóxido de dietilaluminio, etóxido de dietilaluminio (DEAIE), propóxido de dietilaluminio, isopropóxido de dietilaluminio, terc-butóxido de dietilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de diisopropilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, etóxido de metiletilaluminio y mezclas de los mismos.

El agente reductor puede añadirse a una mezcla de un catalizador de cromato soportado con un disolvente no polar. El agente reductor puede añadirse a una mezcla de un catalizador de óxido de cromo activado con un disolvente no polar. El agente reductor puede añadirse a una mezcla de catalizadores de cromato de sililo y catalizador a base de óxido de cromo activado en un disolvente no polar. Cuando se utilizan tanto catalizadores a base de óxido de cromo como catalizadores a base de cromato de sililo, cada catalizador puede depositarse en un soporte separado y someterse a tratamientos de calcinación y/o activación respectivos antes de mezclarlos entre sí. La adición del agente reductor a la suspensión de catalizador puede realizarse a temperaturas elevadas y en una atmósfera inerte, tal como una presión de cabeza de nitrógeno de hasta 7 bar (100 psig). Por ejemplo, la suspensión puede mantenerse a una temperatura de entre aproximadamente 30 °C y 80 °C durante la mezcla del agente reductor, a una temperatura de entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 60 °C, o a una temperatura de entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 50 °C.

Los catalizadores a base de cromo formados mediante los procesos descritos pueden tener una carga de cromo, p. ej., en el soporte, que varía de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 3 por ciento en peso basándose en el peso total del catalizador; de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,3 por ciento en peso; de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,6 por ciento en peso; o del 0,7 a aproximadamente 1,2 por ciento en peso. Los catalizadores a base de cromo formados mediante los procesos descritos pueden tener una relación molar de agente reductor a cromo que varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 en algunas realizaciones; de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 en otras realizaciones; y de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 5,5 en otras realizaciones más.

Varias realizaciones de la presente descripción prevén que los catalizadores a base de cromo formados mediante los procesos descritos pueden tener una carga de aluminio, p. ej., en el soporte, que varía de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 3 por ciento en peso basándose en el peso total del catalizador; de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,3 por ciento en peso; de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,6 por ciento en peso; o del 0,7 a aproximadamente 2,0 por ciento en peso. Los catalizadores a base de cromo formados mediante los procesos descritos pueden tener una relación molar de agente reductor a aluminio que varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 en algunas realizaciones; de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 en otras realizaciones; y de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 5,5 en otras realizaciones más.

Varias realizaciones de la presente descripción prevén que pueden utilizarse uno o más aditivos en la formación de los polímeros. Los polímeros pueden incluir de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, o del 5 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, por ejemplo, de uno o más aditivos, basándose en el peso total del polímero resultante. Los ejemplos de dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes de pegajosidad, ceras, polímeros funcionalizados tales como poliolefinas modificadas con ácido y/o poliolefinas modificadas con anhídrido, antioxidantes (p. ej., compuestos fenólicos impedidos tales como IRGANOX™ 1010 o IRGANOX™ 1076 disponible de Ciba-Geigy), (p. ej., IRGAFOS™ 168 disponible de Ciba-Geigy), aceites, compatibilizadores, cargas, adyuvantes, promotores de adhesión, plastificantes, polímeros de bajo peso molecular, agentes bloqueantes, agentes antibloqueantes, agentes antiestáticos, agentes de liberación, aditivos antiadherentes, colorantes, tintes, pigmentos, auxiliares de procesamiento, estabilizadores al UV, estabilizadores térmicos, neutralizadores, lubricantes, tensioactivos, agentes nucleantes, flexibilizadores, cauchos, abrillantadores ópticos, colorantes, diluyentes, modificadores de la viscosidad, poliolefinas oxidadas y cualquier combinación de los mismos, entre otros.

Los polímeros pueden formarse mediante procesos de suspensión, solución, suspensión acuosa y/o fase gaseosa, usando equipos y condiciones de reacción conocidos. La formación de polímeros no se limita a ningún tipo específico de sistema de polimerización. Como ejemplo, las temperaturas de polimerización de olefina pueden variar de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 300 °C a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas. En particular, los sistemas de polimerización en suspensión o en solución pueden emplear presiones subatmosféricas o, alternativamente, superatmosféricas, y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 300 °C.

Varias realizaciones de la presente descripción prevén que los polímeros se pueden formar a través de un sistema de polimerización en fase gaseosa, a presiones superiores a la atmosférica en el intervalo de 0,07 a 68,9 bar (de 1 a 1000 psig), de 3,45 a 27,6 bar (de 50 a 400 psig) o de 6,89 a 24,1 bar (de 100 a 350 psig), y una temperatura en el intervalo de 30 °C a 130 °C, de 65 °C a 110 °C, de 75 °C a 120 °C o de 80 °C a 120 °C. Para varias realizaciones, las temperaturas de funcionamiento pueden ser inferiores a 112 °C. Pueden utilizarse sistemas de polimerización en fase gaseosa de lecho agitado y/o fluidizado.

En general, un proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa convencional puede realizarse haciendo pasar una corriente que contiene uno o más monómeros de olefina continuamente a través de un reactor de lecho fluidizado en condiciones de reacción y en presencia de una composición de catalizador a una velocidad suficiente para mantener un lecho de partículas sólidas en un estado suspendido. Una corriente que comprende monómero sin reaccionar puede retirarse continuamente del reactor, comprimirse, enfriarse, opcionalmente condensarse parcial o totalmente y reciclarse de nuevo al reactor. El producto, es decir, el polímero, puede retirarse del reactor y puede añadirse monómero de reemplazo a la corriente de reciclaje. También pueden estar presentes gases inertes a la composición del catalizador y los reactivos en la corriente de gas. El sistema de polimerización puede incluir un único reactor o dos o más reactores en serie, por ejemplo.

Las corrientes de alimentación pueden incluir monómero de olefina, gas no olefinico tal como nitrógeno y/o hidrógeno, y además pueden incluir uno o más alcanos no reactivos que pueden condensarse en el proceso de polimerización y usarse para retirar el calor de reacción. Los alcanos no reactivos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, isómeros de los mismos y derivados de los mismos. Las alimentaciones pueden entrar en el reactor en una ubicación única o en múltiples y diferentes ubicaciones.

Varias realizaciones de la presente descripción prevén que puede añadirse oxígeno a la polimerización a una concentración con respecto a la velocidad de alimentación de etileno al reactor de aproximadamente 10 a 600 partes por mil millones en volumen (ppmmv), y más preferiblemente de aproximadamente 10 a 500 ppmmv. Por ejemplo, puede añadirse oxígeno a una concentración de 20 ppmmv continuamente a una línea de recirculación del reactor en un punto aguas arriba de un compresor de gas de ciclo, que también está aguas arriba de un intercambiador de calor de gas de ciclo, p. ej., un enfriador. Este oxígeno puede ayudar a reducir el ensuciamiento de la línea de ciclo, el compresor y/o el intercambiador de calor con polímero.

Pueden emplearse compuestos organometálicos como agentes de eliminación para retirar los venenos de catalizador, aumentando de este modo la actividad del catalizador, o para otros fines. Los ejemplos de compuestos organometálicos que pueden añadirse incluyen alquilos metálicos, tales como alquilos de aluminio. También pueden usarse aditivos convencionales en el proceso.

Un depósito de catalizador ilustrativo adecuado para alimentar continuamente polvo de catalizador seco al reactor se muestra y describe en la patente US-3.779.712, por ejemplo. Puede usarse un gas que sea inerte para el catalizador, tal como nitrógeno o argón, para llevar el catalizador al lecho del reactor. En otra realización, el catalizador puede proporcionarse en forma de una suspensión en aceite mineral o hidrocarburo líquido o una mezcla tal como, por ejemplo, propano, butano, isopentano, hexano, heptano u octano. En el documento WO 2004/094489 se muestra y se describe un depósito de catalizador ilustrativo. La suspensión de catalizador puede suministrarse al reactor con un fluido transportador, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón, o un líquido tal como, por ejemplo, isopentano u otros alcanos C_3 a C_8 .

La Figura 1 ilustra un ejemplo de una porción de un sistema de polimerización 150 según una o más realizaciones de la presente descripción. El sistema de polimerización 150 puede incluir un reactor 160 en comunicación fluida con uno o más tanques de descarga 175 (solo se muestra uno), tanques de compensación 180 (solo se muestra uno) y compresores de reciclaje 190 (solo se muestra uno). El sistema de polimerización 150 también puede incluir más de un reactor 160, p. ej., dispuestos en serie, en paralelo o configurados independientemente de los otros reactores. Cada reactor puede tener sus propios tanques asociados 175, 180 y compresores 190 o, alternativamente, puede compartir uno cualquiera o más de los tanques asociados 175, 180 y compresores 190. Para simplificar y facilitar la descripción, las realizaciones de la presente descripción se describirán adicionalmente en el contexto de un único tren de reactores.

En una o más realizaciones, el reactor 160 puede incluir una zona de reacción 162 en comunicación fluida con una zona de reducción de velocidad 164. La zona de reacción 162 puede incluir un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificables en forma de alimentación de reposición y fluido de reciclaje a través de la zona de reacción 162.

Puede dirigirse una corriente de alimentación 105 para que entre en la línea de ciclo antes del compresor 190, pero también puede ubicarse en cualquier punto del sistema de polimerización 150, que incluye el lecho de fluido del reactor, la sección expandida o la línea de ciclo antes o después del enfriador, p. ej., como se ilustra con la ubicación 147 de la corriente de alimentación alternativa. La expresión “corriente de alimentación”, como se usa en la presente descripción, se refiere a una materia prima, ya sea en fase gaseosa o en fase líquida, utilizada en un proceso de polimerización para producir un producto polimérico. Por ejemplo, una corriente de alimentación puede comprender un monómero como se analiza en la presente descripción. Por ejemplo, una corriente de alimentación puede comprender un monómero de olefina que incluye alquenos sustituidos y sin sustituir que tienen de dos a 12 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, estireno, derivados de los mismos y combinaciones de los mismos. La corriente de alimentación también puede incluir un gas no olefínico tal como nitrógeno e hidrógeno. Las corrientes de alimentación pueden entrar en el reactor en múltiples y diferentes ubicaciones. Por ejemplo, los monómeros pueden introducirse en la zona de polimerización de diversas maneras, que incluyen la inyección directa a través de una boquilla (no ilustrada) en el lecho. Una corriente de alimentación puede incluir además uno o más alcanos no reactivos, p. ej., que pueden condensarse en el proceso de polimerización, para retirar el calor de reacción. Los alcanos no reactivos incluyen, pero no se limitan a, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, isómeros de los mismos, derivados de los mismos y combinaciones de los mismos.

Para la polimerización usando un catalizador a base de cromo, que incluye aquellos modificados con alquilos de aluminio, puede añadirse hidrógeno en una relación molar gaseosa de hidrógeno a etileno en el reactor que puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,0 a 0,5, en un intervalo de 0,01 a 0,4, en un intervalo de 0,03 a 0,3 o en un intervalo de 0,005 a 0,020. Varias realizaciones de la presente descripción utilizan gas de hidrógeno. El hidrógeno puede afectar al peso molecular y/o a la distribución del polímero y puede influir en las propiedades del polímero.

Durante la polimerización, el lecho fluidizado puede tener un aspecto general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente creadas por la filtración de gas a través del lecho. Una caída de presión a través del lecho puede ser igual o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por un área de la sección transversal. En otras palabras, puede depender de la geometría del reactor 160. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona de reacción 162, la velocidad superficial del gas a través del lecho puede superar la velocidad de flujo mínima para la fluidización. La velocidad superficial del gas puede ser al menos dos veces la velocidad mínima del flujo. Para varias realizaciones, la velocidad superficial del gas no supera los 1,52 m/s (5,0 pies/s). Para varias realizaciones, la velocidad superficial del gas no será superior a 0,76 m/s (2,5 pies/s).

Según varias realizaciones, la relación de altura a diámetro de la zona de reacción 162 puede estar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. El intervalo puede variar a relaciones más grandes o más pequeñas, p. ej., dependiendo de la capacidad de producción deseada. Un área de sección transversal de la zona de reducción de velocidad 164 puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 multiplicado por el área de sección transversal de la zona de reacción 162, por ejemplo.

La zona de reducción de velocidad 164 tiene un diámetro interior mayor que la zona de reacción 162. Como sugiere el nombre, la zona de reducción de velocidad 164 reduce la velocidad del gas debido al área de sección transversal aumentada. Esta reducción en la velocidad del gas deja caer las partículas arrastradas en el lecho, lo que permite principalmente que solo fluya gas desde el reactor 160. Ese gas que sale por la parte superior del reactor 160 es una corriente 149 de gas de reciclaje.

La corriente de reciclaje 149 puede comprimirse en un compresor 190 y después pasar a través de una zona de intercambio de calor donde se retira el calor antes de que regrese al lecho. La zona de intercambio de calor puede ser un intercambiador de calor 192, que puede ser de tipo horizontal o vertical, por ejemplo. Pueden emplearse varios intercambiadores de calor para bajar la temperatura de la corriente de gas del ciclo en etapas. También es posible ubicar el compresor corriente abajo del intercambiador de calor o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor. Después del enfriamiento, la corriente de reciclaje se puede devolver al reactor 160. La corriente de reciclaje enfriada puede absorber el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

La corriente de reciclaje se puede devolver al reactor 160 y al lecho fluidizado a través de una placa 195 distribuidora de gas. Se puede instalar un deflector 196 de gas en la entrada del reactor 160, p. ej., para reducir la sedimentación y la aglomeración de las partículas de polímero contenidas en una masa sólida y/o para reducir la acumulación de líquido en el fondo del reactor, así como para facilitar las transiciones entre los procesos que contienen líquido en la corriente de gas del ciclo y aquellos que no, y viceversa. Un deflector ilustrativo adecuado para este fin se describe en las patentes US-4.933.149 y US-6.627.713, por ejemplo.

Una composición precursora activada, con o sin un modificador de alquilaluminio, que en conjunto puede denominarse catalizador, puede almacenarse para su uso en un depósito 155 de catalizador bajo una manta de gas que es inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. El depósito 155 de catalizador puede equiparse con un alimentador adecuado para alimentar continuamente el catalizador al reactor 160. Un depósito de catalizador ilustrativo se muestra y se describe en la patente de US-3.779.712, por ejemplo. Puede usarse un gas que sea inerte para el catalizador, tal como nitrógeno o argón, para llevar el catalizador al lecho. El gas transportador puede ser el mismo que el gas de manta utilizado para almacenar los catalizadores en el depósito 155 de catalizador. En una realización, el catalizador es un polvo seco y el alimentador de catalizador comprende un disco dosificador giratorio. En otra realización, el catalizador se proporciona en forma de una suspensión en aceite mineral o hidrocarburo líquido o una mezcla tal como, por ejemplo, propano, butano, isopentano, hexano, heptano u octano. En el documento WO 2004094489 se muestra y describe un depósito de catalizador ilustrativo. La suspensión de catalizador puede suministrarse al reactor con un fluido transportador, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón, o un líquido tal como, por ejemplo, isopentano u otro alcano C_3 a C_8 .

El catalizador puede inyectarse en un punto del lecho donde se produzca una buena mezcla con las partículas de polímero, por ejemplo. Por ejemplo, el catalizador se puede inyectar en el lecho en un punto por encima de la placa distribuidora 195. Inyectar el catalizador en un punto por encima de la placa de distribución 195 puede proporcionar un funcionamiento satisfactorio de un reactor de polimerización en lecho fluidizado, p. ej., el reactor 160. La inyección del catalizador en el área debajo de la placa distribuidora 195 puede provocar que comience la polimerización allí y, en última instancia, provocar el taponamiento de la placa distribuidora 195. La inyección directamente en el lecho fluidizado puede ayudar a distribuir el catalizador uniformemente por todo el lecho y puede ayudar a reducir la formación de puntos localizados de alta concentración de catalizador que pueden provocar la formación de "puntos calientes". La inyección del catalizador en el reactor 160 por encima del lecho puede dar como resultado un arrastre excesivo de catalizador a la línea de reciclaje 149, donde podría ocurrir la polimerización, conduciendo al taponamiento de la línea 149 y/o el intercambiador de calor 192.

Puede añadirse un compuesto modificador de la densidad, p. ej., un compuesto de alquilaluminio, cuyos ejemplos ilustrativos no limitativos son trietilaluminio y etóxido de dietilaluminio, al sistema de reacción 150 directamente en el lecho fluidizado o corriente abajo del intercambiador de calor 192, en cuyo caso el compuesto modificador de la densidad se alimenta al sistema de reciclaje desde un dispensador 156. La cantidad de compuesto modificador de la densidad añadido al reactor de polimerización cuando se usa el catalizador basado en cromo puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 10 compuesto modificador de la densidad a cromo en base molar, en un intervalo de aproximadamente 0,01 a 5, en un intervalo de aproximadamente 0,03 a 3 o en un intervalo de 0,05 a 2. Utilizar el compuesto modificador de la densidad puede proporcionar una densidad aparente fluidizada y/o una densidad aparente sedimentada del polímero que puede reducirse en aproximadamente 32,04 a 64,07 kg/m (de 2 a 4 lb/pie³).

La reacción de polimerización puede realizarse sustancialmente en ausencia de venenos de catalizador tales como humedad, oxígeno y acetileno. Sin embargo, puede volver a añadirse oxígeno al reactor 160 en concentraciones muy bajas para alterar la estructura del polímero y sus características de rendimiento del producto. Puede añadirse oxígeno a una concentración relativa a la velocidad de alimentación de etileno al reactor de aproximadamente 10 a 600 ppmmv, y más preferiblemente de aproximadamente 10 a 500 ppmmv.

Varias realizaciones prevén que los comonómeros se polimerizan con etileno de aproximadamente 0 a cualquier cantidad entre el 5, el 10 o el 20 por ciento en peso del comonómero en el copolímero para conseguir un intervalo de densidad deseado de los copolímeros. La cantidad de comonómero puede depender del uno o más comonómeros particulares que se utilicen, la composición del catalizador, la relación molar de aluminio a cromo, las condiciones de preparación del

catalizador y/o la temperatura de reacción. La relación del comonomero a la relación de alimentación de etileno y/o la relación molar de gas puede controlarse para obtener la densidad de resina deseada del producto de copolímero.

Puede usarse un analizador 151 de gases para determinar la composición de la corriente de reciclaje y la composición de la corriente 105 y 147, y puede ajustarse en consecuencia para mantener una composición gaseosa en estado esencialmente estable dentro de la zona de reacción 162. El analizador 151 de gases puede ser un analizador de gases convencional que determina la composición de la corriente de reciclaje para mantener las relaciones de los componentes de la corriente de alimentación. Dicho equipo está disponible en el mercado de una amplia diversidad de fuentes. El analizador 151 de gases puede colocarse para recibir gas desde un punto de muestreo ubicado entre la zona de reducción de velocidad 164 y el intercambiador de calor 192.

La velocidad de producción de polímero en el lecho puede depender de la velocidad de inyección de catalizador y la concentración de un o más monómeros en la zona de reacción. La velocidad de producción puede controlarse ajustando la velocidad de inyección de catalizador, por ejemplo. Puesto que un cambio en la velocidad de inyección del catalizador puede cambiar la velocidad de reacción y, por lo tanto, la velocidad a la que se genera calor en el lecho, la temperatura de la corriente de reciclaje que entra en el reactor puede ajustarse para adaptarse a cualquier cambio en la velocidad de generación de calor. Esto ayuda a proporcionar una temperatura esencialmente constante en el lecho. La instrumentación completa tanto del lecho fluidizado como del sistema de enfriamiento de la corriente de reciclaje es útil, por supuesto, para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho para permitir que un operador o un sistema de control automático convencional ajusten la temperatura de la corriente de reciclaje.

Con un conjunto dado de condiciones operativas, el lecho fluidizado se mantiene esencialmente a una altura constante retirando una porción del lecho como producto a la velocidad de formación del producto polimérico. Puesto que la velocidad de generación de calor está directamente relacionada con la velocidad de formación del producto, una medición del aumento de temperatura del fluido a través del reactor, p. ej., una diferencia entre la temperatura del fluido de entrada y la temperatura del fluido de salida, es indicativa de la velocidad de formación de polímero a una velocidad de fluido constante si no hay líquido vaporizable o es insignificante en el fluido de entrada, por ejemplo.

Según varias realizaciones, al descargar el producto polimérico del reactor 160, puede ser preferible separar el fluido del producto y devolver el fluido a la línea de reciclaje 149. Existen varias formas conocidas en la técnica para lograr esta separación. En una o más realizaciones, el fluido y el producto salen del reactor 160 y entran en los tanques 175 de descarga de producto (se ilustra uno) a través de la válvula 177, que puede ser una válvula de bola diseñada para tener una restricción mínima al flujo cuando se abre. Colocadas por encima y por debajo del tanque 175 de descarga de producto están las válvulas 178, 179 convencionales. La válvula 179 permite el paso del producto a los tanques 180 de compensación de producto (se ilustra uno).

En uno o más modos de funcionamiento, la válvula 177 está abierta y las válvulas 178, 179 están en una posición cerrada. El producto y el fluido entran en el tanque 175 de descarga de producto. La válvula 177 se cierra y se permite que el producto se asiente en el tanque 175 de descarga de producto. Después, la válvula 178 se abre permitiendo que el fluido fluya desde el tanque 175 de descarga de producto al reactor 162. Después, la válvula 178 se cierra y se abre la válvula 179 y cualquier producto en el tanque 175 de descarga de producto fluye hacia el tanque 180 de compensación de producto. Después, la válvula 179 se cierra. Después, el producto se descarga desde el tanque 180 de compensación de producto a través de la válvula 184. El producto puede purgarse adicionalmente para retirar los hidrocarburos residuales y transportarse al almacenamiento o preparación de compuestos. La secuencia de temporización particular de las válvulas 177, 178, 179, 184 se logra mediante el uso de controladores programables convencionales que son bien conocidos en la técnica.

Otro ejemplo de un sistema de descarga de producto, que puede emplearse alternativamente, se describe en la patente US-4.621.952. Un sistema de este tipo emplea al menos un par (paralelo) de tanques que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y que tienen la fase gaseosa separada devuelta desde la parte superior del tanque de sedimentación a un punto en el reactor cerca de la parte superior del lecho fluidizado.

El reactor 160 de lecho fluidizado puede equiparse con un sistema de ventilación (no ilustrado) para proporcionar ventilación del lecho durante el arranque y la parada. El reactor 160 no requiere el uso de agitación y/o raspado de paredes. La línea de reciclaje 149 y los elementos de la misma, p. ej., el compresor 190 y el intercambiador de calor 192, etc., pueden tener una superficie lisa y estar desprovistos de obstrucciones innecesarias para no impedir el flujo del fluido de reciclaje o las partículas arrastradas.

Pueden usarse diversas técnicas para evitar el ensuciamiento del reactor y la aglomeración de polímeros. De estas técnicas son ilustrativas la introducción de partículas finamente divididas para evitar la aglomeración, como se describe en las patentes de US-4.994.534 y US-5.200.477; la adición de productos químicos que generan carga negativa para equilibrar los voltajes positivos o la adición de productos químicos que generan carga positiva para neutralizar los potenciales de voltaje negativo como se describe en la patente US-4.803.251, por ejemplo. También pueden añadirse sustancias antiestáticas, ya sea continua o intermitentemente para prevenir o neutralizar la generación de carga electrostática. El funcionamiento en modo de condensación tal como se describe en las patentes US-4.543.399 y US-4.588.790 también puede usarse para ayudar en la retirada de calor del reactor de polimerización de lecho fluidizado.

Las condiciones para las polimerizaciones varían dependiendo de los monómeros, los catalizadores y la disponibilidad del equipo. Las condiciones específicas son conocidas o fácilmente derivables por los expertos en la materia. Por ejemplo, las temperaturas pueden estar en el intervalo de 30 °C a 130 °C, de 65 °C a 110 °C, de 75 °C a 120 °C o de 80 °C a 120 °C. Para una o más realizaciones, las temperaturas de funcionamiento pueden ser inferiores a 112 °C. Varias realizaciones de la presente descripción proporcionan sistemas de polimerización en fase gaseosa, a presiones superatmosféricas en el intervalo de 0,07 a 68,9 bar (de 1 a 1000 psig), de 3,45 a 27,6 bar (de 50 a 400 psig) o de 6,89 a 24,1 bar (de 100 a 350 psig). Se describen detalles adicionales conocidos de la polimerización en la patente US-6.627.713.

Ejemplos

En los ejemplos, se usan diversos términos y designaciones para materiales que incluyen, por ejemplo, los siguientes:

Dióxido de carbono (modificador del índice de flujo, 10.000 ppm en nitrógeno, disponible en Airgas, Inc.); monóxido de carbono (modificador del índice de flujo, 5.000 ppm en nitrógeno, disponible en Airgas, Inc.); 2,4-hexadieno (modificador del índice de flujo, diluido en hexano, grado técnico al 90 %, CAS 592-46-1, disponible en Sigma-Aldrich); alcóxido de alquilaluminio (DEAIE en isopentano, disponible en Akzo Nobel).

Se prepararon catalizadores de cromato de sililo (catalizador de arranque) de la siguiente manera. En un recipiente de calentamiento de lecho fluidizado se cargó soporte de sílice porosa (sílice Grade Sylopol 955 producida por la división Davison Catalyst de W. R. Grace and Co; tamaño de partícula de aproximadamente 40 micrómetros; superficie de aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo) y se calentó a una velocidad de aproximadamente 100 °C por hora con nitrógeno seco a aproximadamente 325 °C. Después, la corriente de nitrógeno se reemplazó por una corriente de aire seco y el soporte se calentó a una velocidad de aproximadamente 100 °C por hora a aproximadamente 600 °C, donde se mantuvo durante aproximadamente 1,5 a 4 horas. Después de eso, el soporte se enfrió con aire seco a temperatura ambiente a aproximadamente 300 °C y después se enfrió adicionalmente a temperatura ambiente con nitrógeno seco a temperatura ambiente para proporcionar un polvo, que se almacenó en atmósfera de nitrógeno hasta su procesamiento adicional.

El soporte, como se ha descrito anteriormente, se colocó en un mezclador catalítico vertical con un agitador de doble cinta helicoidal en atmósfera inerte. Se cargaron aproximadamente 5,8 litros de disolvente de hexano desgasificado y secado por kilogramo (0,70 galones por libra) de sílice. La mezcla resultante se agitó y se calentó a aproximadamente 45 °C. Después de eso, se cargaron 3,15 kilogramos de polvo de cromato de bis(trifenilsililo) por cada 100 kilogramos de sílice; después la mezcla se agitó durante 10 horas mientras se mantenía a aproximadamente 45 °C para proporcionar una suspensión. Después de eso, se añadió una solución al 25 % en peso de DEAIE en isopentano por encima de la superficie de la suspensión en menos de 10 minutos para proporcionar una relación molar seleccionada de DEAIE/Cr. La mezcla se agitó a 30 rpm a una temperatura de aproximadamente 45 °C durante el tiempo de adición y después de eso durante aproximadamente 2 horas. Después de eso, el disolvente se restiró sustancialmente secando a una temperatura de la camisa de aproximadamente 60 °C durante aproximadamente 18 a 24 horas a una presión ligeramente superior a la atmosférica para proporcionar los catalizadores de cromato de sililo. El catalizador de cromato de sililo (un polvo seco de flujo libre) se almacenó después con nitrógeno hasta su uso.

Se prepararon catalizadores de óxido de cromo reducido de la siguiente manera. En un recipiente de calentamiento de lecho fluidizado se cargó soporte de sílice poroso que contenía aproximadamente 5 % en peso de acetato de cromo (cromo sobre sílice de grado C35300MSF; tamaño de partícula de aproximadamente 82 micrómetros; área de superficie de aproximadamente 500 metros cuadrados por gramo; producido por PQ Corporation) para proporcionar aproximadamente 1 % en peso de Cr. En el mismo, el cromo sobre sílice se calentó a una velocidad de aproximadamente 50 °C por hora con nitrógeno seco hasta 200 °C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 4 horas. Después de eso, el cromo sobre sílice se calentó a una velocidad de aproximadamente 50 °C por hora con nitrógeno seco hasta 450 °C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 2 horas. Después, la corriente de nitrógeno se reemplazó por una corriente de aire seco y el cromo sobre sílice se calentó a una velocidad de aproximadamente 50 °C por hora a 600 °C, donde se mantuvo durante unas 6 horas para su activación. El cromo activado sobre sílice después se enfrió con aire seco a temperatura ambiente a aproximadamente 300 °C y después se enfrió adicionalmente a temperatura ambiente con nitrógeno seco a temperatura ambiente. El cromo activado sobre sílice se colocó en un mezclador de catalizador vertical con un agitador de doble cinta helicoidal en atmósfera inerte. Se añadió disolvente de isopentano seco al mezclador de catalizador vertical para proporcionar una suspensión. Después de eso, se añadió una solución al 25 % en peso de DEAIE en isopentano por encima de la superficie de la suspensión durante un período de tiempo aproximado de 40 a 60 minutos para proporcionar un porcentaje en peso de carga de aluminio seleccionado. La suspensión se agitó a 30 rpm a una temperatura de aproximadamente 45 °C durante el tiempo de adición y después de eso durante aproximadamente 2 horas. Después de eso, el disolvente se retiró sustancialmente secando a una temperatura de la camisa de aproximadamente 60 °C a 70 °C durante aproximadamente 18 a 21 horas a una presión ligeramente superior a la atmosférica para proporcionar los catalizadores de óxido de cromo reducido. El catalizador de óxido de cromo reducido (un polvo seco de flujo libre) se almacenó después con nitrógeno hasta su uso.

El Ejemplos comparativo A se realizó de la siguiente manera. Se cargó un lecho de siembra polimerizado con catalizador de cromato de sililo de 60 kg en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa de planta piloto UNIPOL™. El reactor comprendía un cilindro vertical con un tamaño de tubo nominal de aproximadamente 35,56 cm (14 pulgadas), seguido

de una pieza de carrete de transición de diámetro francobordo y una sección expandida. En funcionamiento, el gas de fluidificación circulaba en un circuito continuo que entraba en lecho fluidizado desde abajo a través de una placa distribuidora, pasaba a través del lecho y salía por la parte superior del reactor a un compresor de gas de ciclo (soplador) y después a través de un enfriador de carcasa y tubo para controlar la temperatura de polimerización del lecho. La velocidad del gas superficial se calculó continuamente a través del lecho y se mantuvo con una válvula de bola y un conjunto Venturi en la línea de ciclo. La concentración de monómeros y gases reactivos/no reactivos se controló mediante un cromatógrafo que tomaba muestras del gas cada 1 a 5 minutos. La presión parcial de etileno se midió y controló mediante un DCS (Sistema de control distribuido), al igual que los niveles de hidrógeno y de cualquier comonomero que se convirtieron en relación molar de gas a presión parcial de etileno para controlar el índice de flujo de polímero y la densidad del polímero. La presión total del reactor era esencialmente constante y se controlaba con nitrógeno de reposición o mediante ventilación adicional. El polímero se descargaba periódicamente del reactor a través de una primera válvula a un tanque receptor donde se purgaba con nitrógeno para reducir la concentración de monómeros antes de liberarse a través de una segunda válvula a un tambor Fiber-Pak expuesto a la atmósfera.

El reactor y el lecho de siembra se secaron a menos de 2 ppm de agua a alta temperatura, seguido de un período de pasivación con una solución diluida de trimetilaluminio (TMA) a alta temperatura para retirar las trazas de agua y otras impurezas. Después de eso, se realizaron varios ciclos de purga de nitrógeno, seguidos de la adición de un nivel bajo de dióxido de carbono a alta temperatura para reaccionar con el TMA residual. Después, se establecieron las composiciones de gas y la temperatura para la polimerización en el reactor y se inició la alimentación del catalizador. Después, se alimentó trietilaluminio diluido en isopentano al reactor durante aproximadamente 48 horas para mantener la reacción del catalizador de cromato de sililo a medida que se retiraban las impurezas. Después de eso, el reactor se mantuvo a una temperatura de 110 °C durante 6 días. Este arranque del reactor fue más largo de lo esperado, p. ej., una reacción de polimerización generalmente puede iniciarse después de que el interior del reactor se ha expuesto al aire (durante una parada del reactor), que no utiliza TEAL y/o un período prolongado de funcionamiento a temperatura más alta para retirar las impurezas, como se describe para el Ejemplo comparativo A. Después, se hizo la transición del reactor a los catalizadores de óxido de cromo reducido y se mantuvieron las siguientes condiciones del reactor: temperatura del reactor de 108 °C, relación molar de gas de H_2/C_2 de 0,15, relación molar de gas C_6/C_2 de 0,036 y un tiempo de residencia promedio del lecho en el reactor de 2,3 horas. El peso del lecho se ajustó para mantener el nivel del lecho en el reactor entre 2,44-2,74 m (8-9 pies) y se mantuvo una corriente antiensuciamiento de oxígeno diluido en nitrógeno (reposición de oxígeno) a 0,020 ppm sobre una base de alimentación de etileno a la línea de ciclo antes del compresor de gas de ciclo, que estaba corriente arriba del intercambiador de calor de carcasa y tubo de gas de ciclo (agua en la cara de la carcasa) para el control de la temperatura del lecho. Para algunas polimerizaciones, el oxígeno puede proporcionar un aumento del índice de flujo con las concentraciones de oxígeno crecientes; sin embargo, se utilizó oxígeno para cada Ejemplo, Ejemplo de referencia* y Ejemplo comparativo en la presente descripción. Las Figuras 4 a 7 ilustran respectivamente el índice de flujo de polímero, la productividad del catalizador, la densidad del polímero y la densidad aparente fluidizada para el Ejemplo comparativo A (polimerización con 0,020 ppm de oxígeno, es decir, a 0,0 ppm del modificador del índice de flujo de polímero descrito en la presente descripción).

El Ejemplo comparativo B se realizó como el ejemplo comparativo A con el cambio de que se utilizó dióxido de carbono a una concentración de reactor de 0,20 ppm de dióxido de carbono basándose en la alimentación de etileno, una concentración inferior a la cantidad activa descrita en la presente descripción, y se introdujo a través de un cilindro presurizado de dióxido de carbono diluido en nitrógeno que se dosificó al reactor a través de un controlador de flujo másico Brooks Instrument 5850E de caudal bajo. La concentración de aditivo de índice de flujo se ajustó con respecto a la velocidad de alimentación de etileno del reactor en base molar.

El Ejemplo 1, un proceso para modificar un índice de flujo de polímero, se realizó como el Ejemplo Comparativo B con el cambio de que el dióxido de carbono se utilizó a una concentración de reactor de 25,0 ppm de dióxido de carbono basándose en la alimentación de etileno.

El Ejemplo de referencia* 2, un proceso para modificar un índice de flujo de polímero, se realizó como el Ejemplo comparativo B con el cambio de que se utilizó monóxido de carbono a una concentración de reactor de 0,20 ppm de monóxido de carbono basándose en la alimentación de etileno en lugar de dióxido de carbono diluido en nitrógeno.

El Ejemplo de referencia* 3, un proceso para modificar un índice de flujo de polímero, se realizó como el Ejemplo comparativo B con el cambio de que el monóxido de carbono se utilizó a una concentración de reactor de 0,51 ppm de monóxido de carbono basándose en la alimentación de etileno en lugar de dióxido de carbono diluido en nitrógeno.

El Ejemplo de referencia* 4, un proceso para modificar un índice de flujo de polímero, se realizó como el Ejemplo comparativo B con el cambio de que se utilizó 2,4-hexadieno diluido en hexano en lugar de dióxido de carbono diluido en nitrógeno. El 2,4-hexadieno diluido en hexano se utilizó a una concentración de reactor de 0,69 ppm de 2,4-hexadieno basándose en la alimentación de etileno y se añadió directamente al reactor a través de un tubo de inyección de 0,3175 cm (1/8 de pulgada), medido desde dos bombas de jeringa Teledyne ISCO modelo 100DM (bomba única, 103 ml de capacidad, 25 ml/min de flujo máximo, 0,00001 ml/min de flujo mínimo) con Controladores de bomba Teledyne ISCO Serie D.

El Ejemplo de referencia* 5, un proceso para modificar un índice de flujo de polímero, se realizó como el Ejemplo de referencia* 4 con el cambio de que el 2,4-hexadieno diluido en hexano se utilizó a una concentración de reactor de 2,78 ppm de 2,4-hexadieno basándose en la alimentación de etileno.

Para los Ejemplos comparativos A-B: la concentración de dióxido de carbono; la temperatura del reactor; la relación molar H_2/C_2 ; la relación molar C_6/C_2 ; y el tiempo de residencia se muestran en la Tabla 1. Para el Ejemplo 1 y los Ejemplos de Referencia* 2-5: la concentración de dióxido de carbono, monóxido de carbono y 2,4-hexadieno; la temperatura del reactor; la relación molar H_2/C_2 ; la relación molar C_6/C_2 ; y el tiempo de residencia se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

	Temperatura del reactor (°C)	Relación molar de H_2/C_2	Relación molar de C_6/C_2	Tiempo de residencia (horas)	Concentración (ppmv basándose en la alimentación de etileno)
Ejemplo comparativo A	108	0,15	0,036	2,3	0,00
Ejemplo comparativo B	108	0,15	0,036	2,3	0,20 (Dióxido de carbono)

Tabla 2

	Temperatura del reactor (°C)	Relación molar de H_2/C_2	Relación molar de C_6/C_2	Tiempo de residencia (horas)	Concentración (ppmv basándose en la alimentación de etileno)
Ejemplo 1	108	0,15	0,036	2,3	25,00 (Dióxido de carbono)
Ejemplo de referencia* 2	108	0,15	0,036	2,3	0,20 (Monóxido de carbono)
Ejemplo de referencia* 3	108	0,15	0,036	2,3	0,51 (Monóxido de carbono)
Ejemplo de referencia* 4	108	0,15	0,036	2,3	0,69 (2,4-hexadieno)
Ejemplo de referencia* 5	108	0,15	0,036	2,3	2,78 (2,4-hexadieno)
* = no dentro del alcance de las reivindicaciones.					

Para los Ejemplos Comparativos A-B y para los Ejemplos 1 y los Ejemplos de Referencia* 2-5: el índice de flujo de polímero se determinó basándose en la norma ASTM D1238-F ejecutada a 190 °C, con un peso de 21,6 kg que tenía la designación patrón para esa medición de 190/21,60; la densidad aparente fluidizada en el reactor se determinó midiendo una diferencia de presión a través de una altura conocida del lecho fluidizado; la densidad se determinó según la norma ASTM D-792; la productividad del catalizador se determinó mediante ICPEs (Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplado Inductivamente) basada en el cromo en el catalizador y el cromo en las partículas de polímero; y el tamaño de partícula promedio se determinó mediante un GRADEX™ G203-SP1. Los resultados se muestran en la Tabla 3 y la Tabla 4, respectivamente.

Tabla 3

	Índice de flujo de polímero (dg/min)	Densidad aparente fluidificada (kg/m ³)	Densidad (g/cm ³)	Productividad del catalizador (kg/kg)	Tamaño de partícula promedio (mm)
Ejemplo comparativo A	7,50	252	0,9475	9639	0,97
Ejemplo comparativo B	7,51	256	0,9471	9257	0,94

Tabla 4

	Índice de flujo de polímero (dg/min)	Densidad aparente fluidificada (kg/m³)	Densidad (g/cm³)	Productividad del catalizador (kg/kg)	Tamaño de partícula promedio (mm)
Ejemplo 1	5,16	260	0,9444	7857	1,02
Ejemplo de referencia* 2	6,88	266	0,9453	3962	1,00
Ejemplo de referencia* 3	6,51	270	0,9447	3596	0,82
Ejemplo de referencia* 4	11,0	228	0,9491	8738	0,89
Ejemplo de referencia* 5	8,80	242	0,9475	7664	0,98

Los datos de las Tablas 3 y 4 muestran que utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo con el catalizador de cromo modifica el índice de flujo de polímero del polímero que se está formando. Por ejemplo, utilizar una cantidad activa de dióxido de carbono para el Ejemplo 1 disminuyó el índice de flujo de polímero en aproximadamente 30 %, en comparación con el Ejemplo Comparativo A y el Ejemplo Comparativo B; utilizar una cantidad activa de monóxido de carbono para el Ejemplo de referencia* 2 y el Ejemplo de referencia* 3 disminuyó el índice de flujo de polímero en aproximadamente 8 % y el 13 %, en comparación con el Ejemplo comparativo A; y utilizar una cantidad activa de 2,4-hexadieno para el Ejemplo de referencia* 4 y el Ejemplo de referencia* 5, respectivamente, aumentó el índice de flujo de polímero en aproximadamente 47 % y el 17 %, en comparación con el Ejemplo comparativo A. Además, la Figura 2 para el dióxido de carbono, la Figura 4 para el monóxido de carbono y la Figura 6 para el 2,4-hexadieno, respectivamente, ilustran que utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo con el catalizador de cromo modifica el índice de flujo de polímero del polímero que se está formando. Las Figuras 2 y 4 ilustran que el índice de flujo de polímero se disminuye para utilizar una cantidad activa de dióxido de carbono y monóxido de carbono, respectivamente. La Figura 6 ilustra además que utilizando una cantidad activa de 2,4-hexadieno, los valores del índice de flujo de polímero pueden pasar un valor máximo ubicado cerca de la concentración de 2,4-hexadieno del Ejemplo de referencia* 4, y que aumentar la concentración de 2,4-hexadieno a partir del mismo, p. ej., a la cantidad activa de 2,4-hexadieno del Ejemplo de referencia* 5, puede provocar que el índice de flujo de polímero disminuya con respecto a su nivel más alto en el valor máximo observado.

De forma adicional, los datos de las Tablas 3 y 4 muestran que utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo con el catalizador de cromo modifica la densidad del polímero que se está formando. Por ejemplo, utilizar una cantidad activa de dióxido de carbono para el Ejemplo 1 disminuyó la densidad en aproximadamente 0,003,1 g/cm³ en comparación con el Ejemplo comparativo A y 0,0027 g/cm³ en comparación con el Ejemplo Comparativo B; utilizar una cantidad activa de monóxido de carbono para el Ejemplo de referencia* 2 y el Ejemplo de referencia* 3, respectivamente, disminuyó la densidad en aproximadamente 0,0022 g/cm³ y 0,0028 g/cm³ en comparación con el Ejemplo Comparativo A; y utilizar una cantidad activa de 2,4-hexadieno para el Ejemplo de referencia* 4 y el Ejemplo de referencia* 5, respectivamente, aumentó la densidad en aproximadamente 0,0016 g/cm³ y 0,0004 g/cm³, en comparación con el Ejemplo comparativo A. Además, la Figura 3 para el dióxido de carbono, la Figura 5 para el monóxido de carbono y la Figura 7 para el 2,4-hexadieno, ilustran respectivamente que utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo con el catalizador de cromo modifica la densidad del polímero que se está formando. Las Figuras 3 y 5 ilustran que la densidad del polímero se disminuye para utilizar una cantidad activa de dióxido de carbono y monóxido de carbono. La Figura 7 ilustra además que utilizando una cantidad activa del modificador de 2,4-hexadieno, la densidad puede pasar un valor máximo ubicado cerca de la concentración de 2,4-hexadieno del Ejemplo de referencia* 4, y que aumentar la concentración de 2,4-hexadieno a partir del mismo, p. ej., a la cantidad activa de 2,4-hexadieno del Ejemplo de referencia* 5, puede provocar que la densidad del polímero disminuya con respecto a su nivel más alto en el valor máximo observado.

De forma adicional, los datos de las Tablas 3 y 4 muestran que utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo con el catalizador de cromo modifica la densidad aparente fluidizada del polímero que se está formando. Por ejemplo, utilizar una cantidad activa de dióxido de carbono para el Ejemplo 1 aumentó la densidad aparente fluidizada en el 3 %, en comparación con el Ejemplo Comparativo B; utilizar una cantidad activa de monóxido de carbono para el Ejemplo de referencia* 2 y el Ejemplo de referencia* 3, respectivamente, aumentó la densidad aparente fluidizada en aproximadamente 5,5 % y el 6,7 %, en comparación con el Ejemplo comparativo A; y utilizar una cantidad activa de 2,4-hexadieno para el Ejemplo de referencia* 4 y el Ejemplo de referencia* 5, respectivamente, disminuyó la densidad aparente fluidizada en aproximadamente 10 % y el 4 %, en comparación con el Ejemplo comparativo A. Además, la Figura 3 para el dióxido de carbono, la Figura 5 para el monóxido de carbono y la Figura 7 para el 2,4-hexadieno, respectivamente, ilustran que utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo con el catalizador de cromo modifica la densidad aparente fluidizada del polímero que se está formando. Las Figuras 3 y 5 ilustran que la densidad aparente fluidizada se aumenta para el dióxido de carbono y el monóxido de carbono. La Figura 7 ilustra además que

para el 2,4-hexadieno, la densidad aparente fluidizada puede pasar un valor mínimo ubicado cerca de la concentración de 2,4-hexadieno del Ejemplo de referencia* 4, y que aumentar la concentración de 2,4-hexadieno a partir del mismo, p. ej., a la cantidad activa de 2,4-hexadieno del Ejemplo de referencia* 5, provoca que la densidad aparente fluidizada del polímero aumente con respecto a su nivel más bajo en el valor mínimo observado.

5

De forma adicional, la Figura 2 para el dióxido de carbono, la Figura 4 para el monóxido de carbono y la Figura 6 para el ,4-hexadieno ilustran respectivamente que utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo con el catalizador de cromo puede reducir la productividad del catalizador, es decir, la productividad kg/kg.

REIVINDICACIONES

1. Un método para modificar un índice de flujo de polímero, que comprende:
5 proporcionar monómeros a un reactor de polimerización;
 proporcionar un catalizador de cromo al reactor de polimerización; en donde el catalizador de cromo es
 un catalizador de óxido de cromo reducido; y
 proporcionar una cantidad activa de un modificador del índice de flujo al reactor de polimerización,
10 en donde el modificador del índice de flujo es dióxido de carbono y es de 0,50 partes por millón a
 50,00 partes por millón basándose en los monómeros.
2. El método de la reivindicación 1, en donde proporcionar una cantidad activa del modificador del índice de flujo al
reactor de polimerización forma un polímero que tiene un índice de flujo de polímero que se reduce en comparación
15 con un segundo polímero que tiene un índice de flujo de polímero diferente, donde el segundo polímero se forma
mediante un proceso de polimerización igual, pero sin utilizar una cantidad activa del modificador del índice de flujo.
3. El método de la reivindicación 2, en donde el índice de flujo de polímero se reduce de aproximadamente
5 % a aproximadamente 50 % en comparación con el segundo polímero.
20 4. El método de la reivindicación 1, en donde los monómeros comprenden etileno.
5. El método de la reivindicación 1, que comprende formar polietileno.

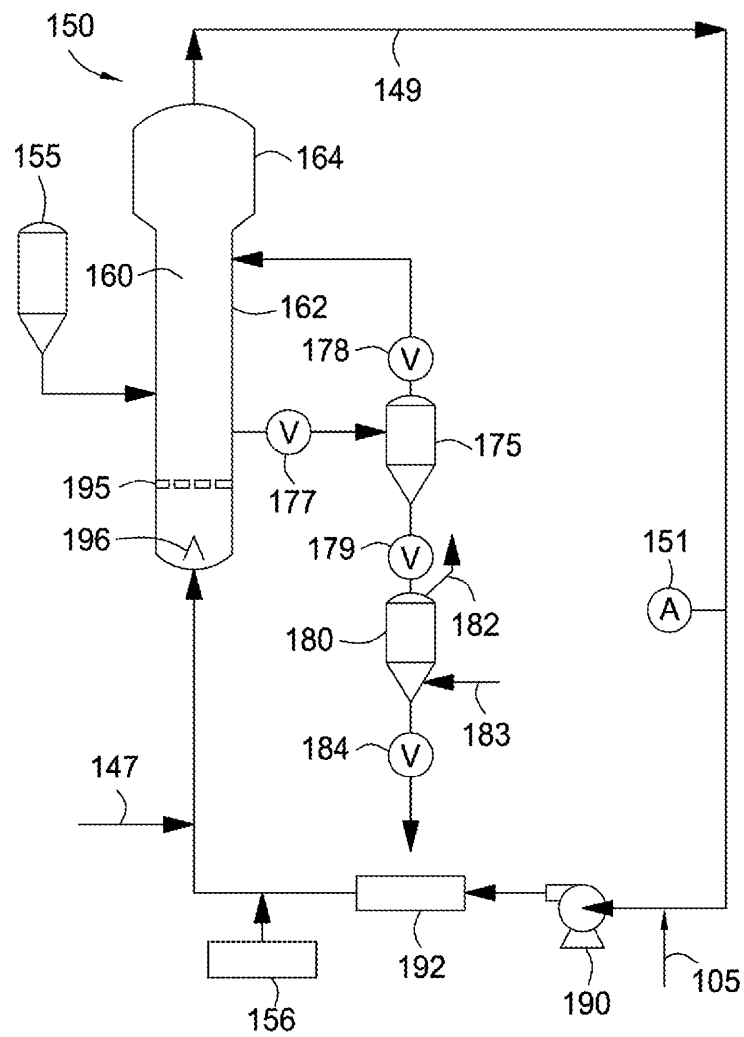


Figura 1

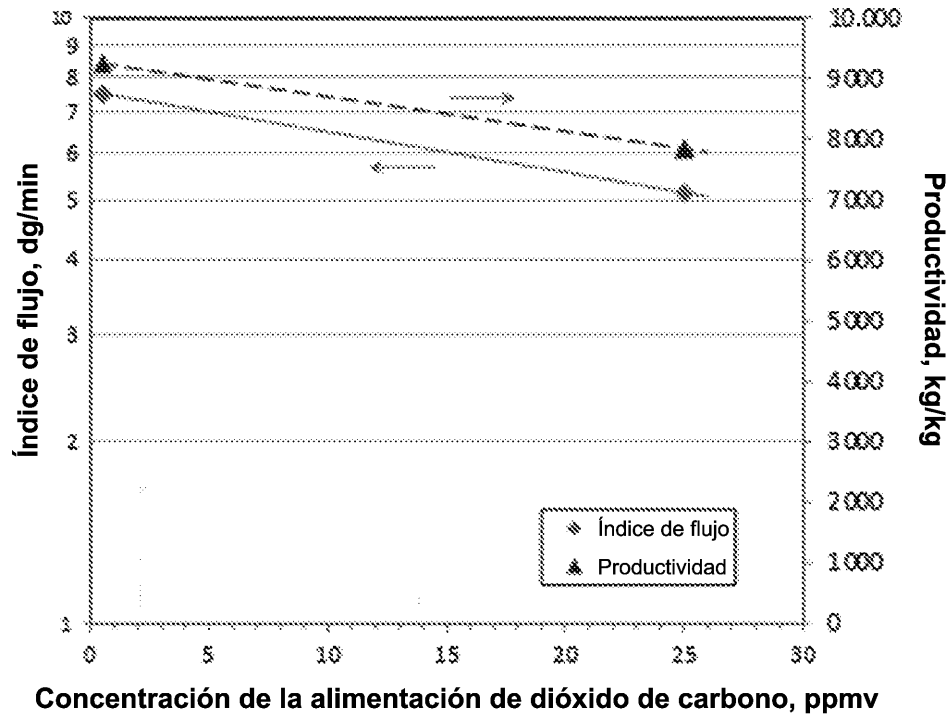


Figura 2

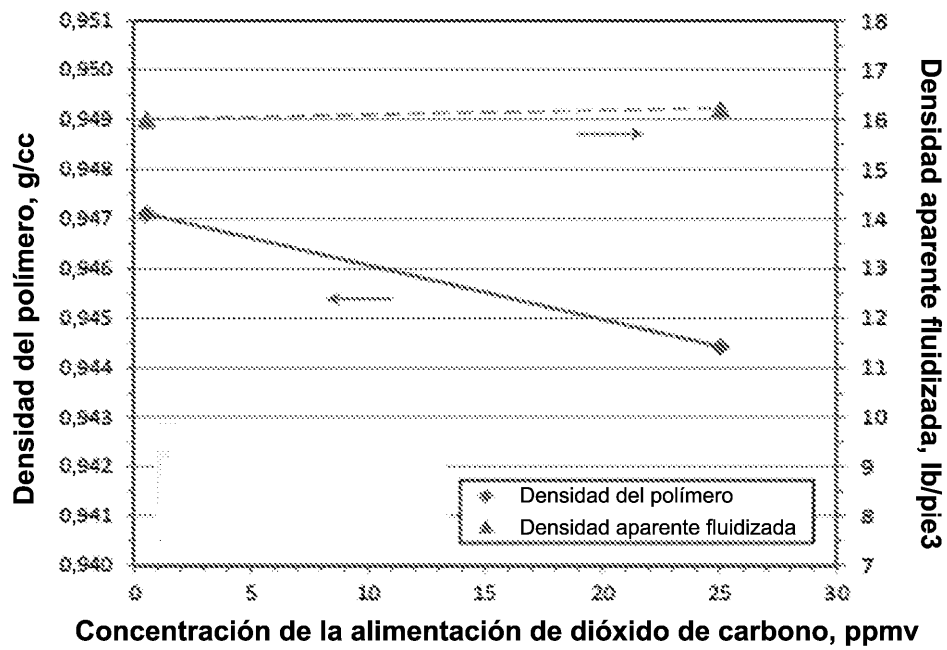


Figura 3

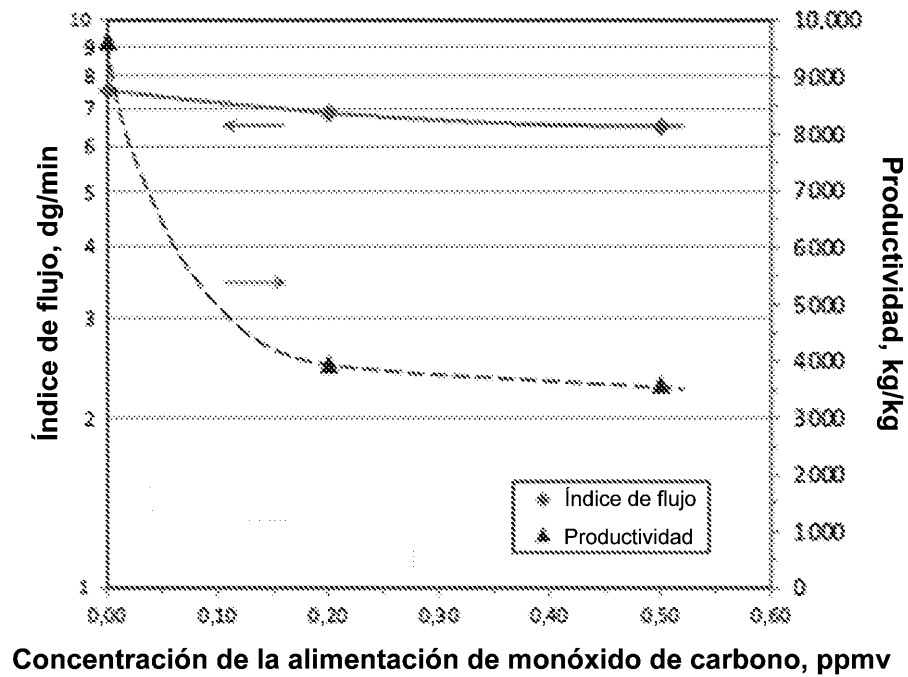


Figura 4

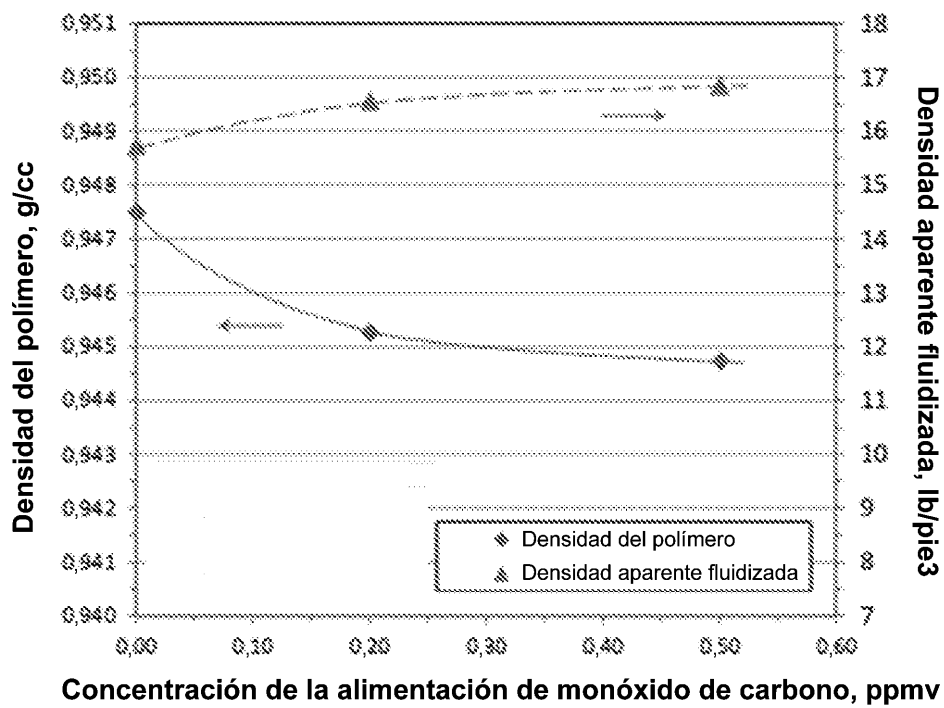


Figura 5

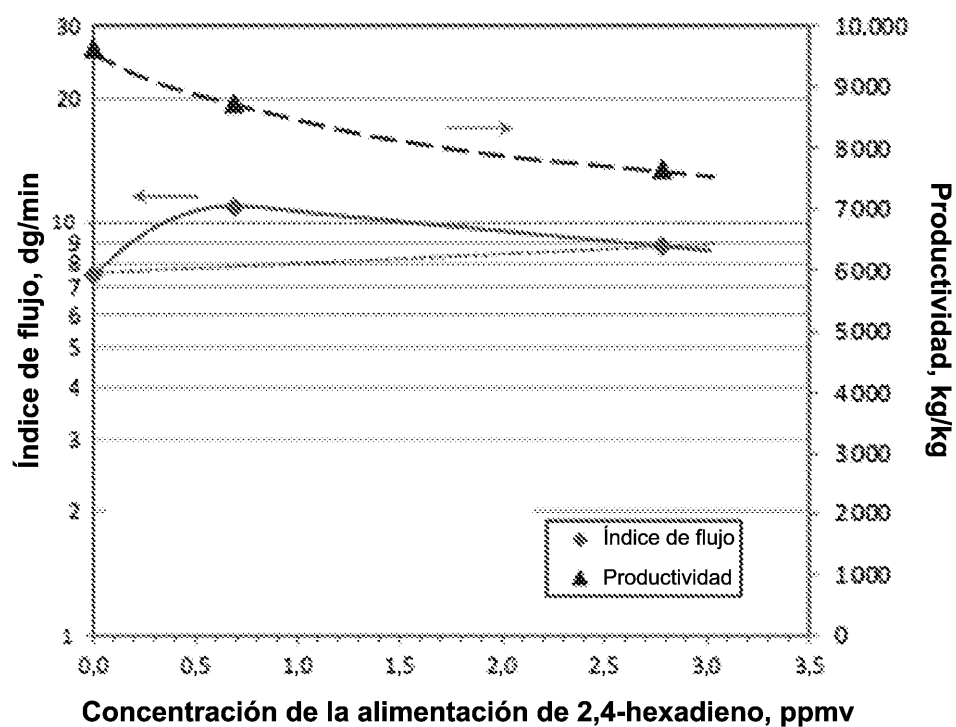


Figura 6

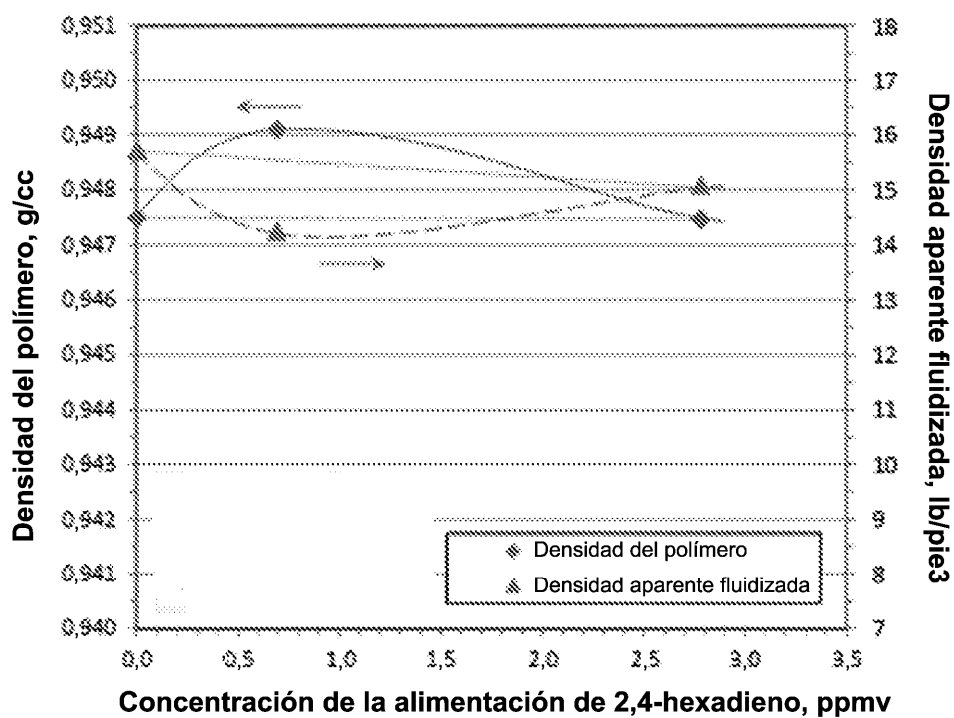


Figura 7