

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 175**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

C08F 4/6392 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2015 E 20189655 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024 EP 3757139**

54 Título: **Polietileno**

30 Prioridad:

09.01.2014 US 201414151032

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

19.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, MAX P;
HLAVINKA, MARK L y
CLEAR, KATHY S**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 988 175 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

Polietileno

5 **Antecedentes de la invención**

Las poliolefinas como el homopolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) y el copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) se pueden producir utilizando diversas combinaciones de sistemas catalizadores y procesos de polimerización. Los sistemas catalizadores tradicionales basados en cromo pueden producir polímeros de olefina que tienen, por ejemplo, buena procesabilidad de extrusión y resistencia a la fusión del polímero, generalmente debido a su amplia distribución de peso molecular (DPM). En algunas aplicaciones de uso final, también puede ser beneficioso para el polímero de olefina tener niveles bajos de ramificación de cadena larga. Es más, puede ser beneficioso que el sistema catalizador empleado tenga una alta actividad catalítica para la polimerización de olefinas, particularmente en presencia de niveles relativamente altos de co-catalizador, así como una mayor sensibilidad al hidrógeno para permitir un intervalo más amplio de índice de fusión y peso molecular del polímero. Por consiguiente, es a estos fines a los que se refiere la presente invención.

El documento EP 2 281 846 divulga polímeros que tienen distribuciones de peso molecular amplias.

El documento WO 2006/052232 describe un catalizador de combinación de organocromo/metaloceno para producir resinas bimodales.

20 El documento WO 2005/107943 divulga métodos para preparar catalizadores activos de cromo/alúmina mediante tratamiento con sulfato y polímeros producidos utilizando los catalizadores.

El documento US 2013/158216 describe el uso de hidrógeno y un compuesto de organocinc para la polimerización y el control de las propiedades del polímero.

25 **Sumario de la invención**

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

30 Tanto el sumario anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan ejemplos y tienen carácter únicamente explicativo. Por consiguiente, el sumario anterior y la siguiente descripción detallada no deben considerarse restrictivos. Además, pueden proporcionarse características o variaciones además de las establecidas en el presente documento. Por ejemplo, ciertos aspectos y realizaciones pueden hacer referencia a varias combinaciones y subcombinaciones de características descritas en la descripción detallada.

35 **Breve descripción de las figuras**

La **FIGURA 1** presenta un gráfico de la actividad del catalizador frente a la temperatura de tratamiento final (máxima) para sistemas de catalizador de cromo (III) que contienen alúmina recubierta de sílice fluorada y preparados en atmósferas inertes o reductoras.

40 La **FIGURA 2** presenta un gráfico de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros del Ejemplo 5 y tres resinas comerciales elaboradas a partir de sistemas catalizadores de Cr(VI).

La **FIGURA 3** presenta una gráfica de las distribuciones de pesos moleculares de polímeros producidos utilizando diferentes soportes activadores.

45 La **FIGURA 4** presenta un gráfico de las distribuciones de pesos moleculares de polímeros producidos utilizando Cr(AcAc)₃ soportado sobre alúmina recubierta de sílice fluorada, que se trató a 450 °C utilizando atmósferas inertes o reductoras.

La **FIGURA 5** presenta un gráfico del peso molecular promedio en peso (Mw) frente a la temperatura de tratamiento final (máxima) para el sistema catalizador del Ejemplo 25, en el que se varió la temperatura del tratamiento, utilizando atmósferas inertes o reductoras.

50 La **FIGURA 6** presenta un gráfico de las distribuciones de pesos moleculares de polímeros elaborados utilizando Cr(AcAc)₃ soportado sobre alúmina recubierta de sílice fluorada, que se trató en nitrógeno a diferentes temperaturas.

La **FIGURA 7** presenta un gráfico del logaritmo de la viscosidad de corte cero frente al logaritmo del peso molecular promedio en peso (Mw) para ciertos polímeros en la **Tabla I** y la **Tabla II**, utilizando diferentes soportes activadores.

55 La **FIGURA 8** presenta un gráfico del logaritmo de la viscosidad de corte cero frente al logaritmo del peso molecular promedio en peso (Mw) para polímeros producidos utilizando diferentes cargas de cromo y utilizando diferentes temperaturas de tratamiento pico.

La **FIGURA 9** presenta un gráfico de las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de ciertos ejemplos que se muestran en la **Tabla III**, producidos utilizando Cr(AcAc)₃ soportado sobre alúmina recubierta de sílice fluorada y utilizando diferentes cantidades de hidrógeno durante la polimerización.

La **FIGURA 10** presenta un gráfico de las distribuciones de pesos moleculares de polímeros elaborados utilizando Cr(AcAc)₃ sobre alúmina recubierta de sílice fluorada usando diferentes cocatalizadores.

La **FIGURA 11** presenta un gráfico de la actividad catalizadora de Cr(AcAc)₃ sobre alúmina recubierta de sílice fluorada frente a la cantidad de cocatalizador de triisobutilaluminio (TIBA).

65 La **FIGURA 12** presenta una gráfica de las distribuciones de pesos moleculares de polímeros producidos utilizando diferentes cantidades de cocatalizador de TIBA.

La **FIGURA 13** presenta un gráfico de las distribuciones de pesos moleculares de polímeros producidos utilizando diferentes compuestos de cromo (III) depositados sobre alúmina recubierta de sílice fluorada.

La **FIGURA 14** presenta un gráfico de la distribución de pesos moleculares y la distribución de la ramificación de cadena corta (RCC) de un copolímero de etileno/1-hexeno producido usando $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ sobre alúmina recubierta de sílice fluorada.

La **FIGURA 15** presenta un gráfico de las distribuciones de pesos moleculares de polímeros producidos utilizando una combinación de $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ y un compuesto de metalloceno sobre alúmina recubierta de sílice fluorada, en una gama de diferentes proporciones molares de circonio:cromo.

10 Definiciones

Para definir más claramente los términos usados en el presente documento, se proporcionan las siguientes definiciones. Salvo que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a la presente divulgación. Si se usa un término en la presente divulgación pero no se define específicamente en el presente documento, la definición del Compendio de Terminología Química de la IUPAC, 2ª Ed. (1997), puede aplicarse, siempre y cuando esa definición no entre en conflicto con cualquier otra divulgación o definición aplicada en el presente documento, ni haga indefinida o no posibilite cualquier reivindicación a la que se aplique esa definición.

Aunque las composiciones y los métodos se describen en el presente documento en términos de "que comprenden" diferentes componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diferentes componentes o etapas, a menos que se indique otra cosa. Por ejemplo, una composición catalizadora consistente con aspectos de la presente divulgación puede comprender, como alternativa, puede consistir esencialmente en; o como alternativa, puede consistir en; (i) un catalizador de cromo soportado y (ii) un cocatalizador.

Los términos "un", "uno/a", "el", "la", etc., se pretende que incluyan alternativas en plural, por ejemplo, al menos uno/a, a menos que se especifique otra cosa. Por ejemplo, la divulgación de "un activador-soporte" o "un compuesto de cromo (III)" pretende abarcar uno, o mezclas o combinaciones de más de uno, activador-soporte o compuesto de cromo (III), respectivamente, a menos que se especifique otra cosa.

En general, los grupos de elementos se indican usando el esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de los elementos publicada en Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, se puede indicar un grupo de elementos usando un nombre común asignado al grupo; por ejemplo, metales alcalinos para elementos del Grupo 1, metales alcalinotérreos para elementos del Grupo 2, metales de transición para elementos del Grupo 3-12 y halógenos o haluros para elementos del Grupo 17.

Para cualquier compuesto particular divulgado en el presente documento, la estructura general o el nombre presentado también pretende abarcar todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales y estereoisómeros que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique de otro modo. Por lo tanto, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que se indique explícitamente lo contrario; por ejemplo, una referencia general al pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano y 2,2-dimetilpropano, mientras que una referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo iso-butilo y un grupo *terc*-butilo. Adicionalmente, la referencia a una estructura o nombre general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos, ya sea en forma enantiomérica o racémica, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o requiera el contexto. Para cualquier fórmula o nombre particular que se presente, cualquier fórmula o nombre general presentado también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes.

El término "sustituido" cuando se utiliza para describir un grupo, por ejemplo, cuando se hace referencia a un análogo sustituido de un grupo particular, tiene como objetivo describir cualquier fracción no hidrógeno que reemplace formalmente un hidrógeno en ese grupo. En el presente documento también se puede hacer referencia a un grupo o grupos como "insustituido" o con términos equivalentes como "no sustituido", que se refiere al grupo original en el que una fracción no hidrógeno no reemplaza a un hidrógeno dentro de ese grupo. Salvo que se especifique lo contrario, "sustituido" pretende incluir sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos tal como los entiende una persona con conocimientos ordinarios en la materia.

El término "hidrocarburo", siempre que se utiliza en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere a un compuesto que contiene únicamente carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, un hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). La expresión "grupo hidrocarbilo" se utiliza en el presente documento de acuerdo con la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (es decir, un grupo que contiene solo carbono e hidrógeno). Los ejemplos de grupos hidrocarbilo pueden tener de 1 a 36 átomos de carbono, o de 1 a 18 átomos de carbono (por ejemplo, C_1 a C_{18} grupos hidrocarbilo y grupos hidrocarbilo C_i a C_s), y pueden incluir grupos alquilo, alquenilo, arilo y aralquilo, entre otros grupos.

El término "polímero" se utiliza en el presente documento de forma genérica para incluir homopolímeros, copolímeros

- y terpolímeros de olefina. Un copolímero deriva de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero deriva de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. Por consiguiente, "polímero" abarca copolímeros y terpolímeros, derivado de cualquier monómero y comonómero(s) de olefina divulgados en el presente documento. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y terpolímeros de etileno. Como ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivarse de etileno y un comonómero, tales como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante puede clasificarse como copolímero de etileno/1-hexeno.
- De la misma manera, el alcance del término "polimerización" incluye la homopolimerización, copolimerización y terpolimerización. Por lo tanto, un proceso de copolimerización puede implicar el contacto de un monómero de olefina (por ejemplo, etileno) y un comonómero de olefina (por ejemplo, 1-hexeno) para producir un copolímero.
- El término "cocatalizador" se utiliza generalmente en el presente documento para referirse a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoboro y compuestos de organoaluminio, que pueden constituir un componente de una composición catalizadora, cuando se usan, por ejemplo, además de un soporte (por ejemplo, un activador-soporte) y un compuesto de cromo. El término "cocatalizador" se utiliza independientemente de la función real del compuesto o de cualquier mecanismo químico mediante el cual el compuesto pueda actuar.
- Las expresiones "composición catalizadora", "mezcla catalizadora" y "sistema catalizador", no dependen del producto o composición real resultante del contacto o la reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalizador divulgado o reivindicado, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del cocatalizador, activador-soporte, o compuesto de cromo (III), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las expresiones "composición catalizadora", "mezcla catalizadora" y "sistema catalizador", abarcan los componentes iniciales de partida de la composición, así como cualquier producto(s) que pueda resultar del contacto con estos componentes iniciales de partida, y esto incluye sistemas o composiciones catalizadoras tanto heterogéneas como homogéneas. Las expresiones "composición catalizadora", "mezcla catalizadora" y "sistema catalizador", pueden usarse indistintamente a lo largo de la presenta divulgación.
- La expresión "producto de contacto" se utiliza en el presente documento para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera y durante cualquier período de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto mediante mezcla o combinación. Además, el contacto de cualquier componente puede ocurrir en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en el presente documento. La combinación de materiales o componentes adicionales se puede realizar mediante cualquier método adecuado. Además, la expresión "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones espesas, productos de reacción o combinaciones de los mismos. Aunque el "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no es necesario que los respectivos componentes reaccionen entre sí. De manera similar, la expresión "poner en contacto" se usa en el presente documento para referirse a materiales o componentes que se pueden combinar, mezclar, suspender, disolver, reaccionar, tratar o contactar de alguna otra manera.
- Aunque cualquier método, dispositivo y material similar o equivalente a los descritos en el presente documento en la práctica o el ensayo de la invención, en el presente documento se describen los métodos, dispositivos y materiales típicos ilustrativos.
- Las publicaciones analizadas a lo largo del texto se proporcionan únicamente para su divulgación antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada de lo expuesto en el presente documento se ha de interpretar como un reconocimiento de que los inventores no tienen derecho a preceder a tal divulgación en virtud de la invención anterior.
- Los solicitantes divulgan varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando los Solicitantes divulguen o reivindiquen un intervalo de cualquier tipo, la intención de los solicitantes es divulgar o reivindicar individualmente cada número posible que tal intervalo pueda englobar razonablemente, incluyendo los puntos finales del intervalo, así como cualquier subintervalo y combinación de subintervalos englobados en los mismos. Por ejemplo, mediante la divulgación de que el peso molecular máximo (Mp) puede estar en un intervalo de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 130.000 g/mol, los solicitantes pretenden indicar que el Mp puede ser cualquier peso molecular en el intervalo y, por ejemplo, puede ser igual a aproximadamente 30.000, aproximadamente 40.000, aproximadamente 50.000, aproximadamente 60.000, aproximadamente 70.000, aproximadamente 80.000, aproximadamente 90.000, aproximadamente 100.000, aproximadamente 110.000, aproximadamente 120.000 o aproximadamente 130.000 g/mol. Adicionalmente, el Mp puede estar dentro de cualquier intervalo desde aproximadamente 30.000 hasta aproximadamente 130.000 (por ejemplo, de aproximadamente 40.000 a aproximadamente 80.000), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 30.000 y aproximadamente 130.000 (por ejemplo, el Mp puede estar en un intervalo de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 75.000, o de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 125.000). Igualmente, todos los demás intervalos divulgados en el presente documento deben interpretarse de manera similar.

Descripción detallada de la invención

La presente divulgación se refiere en general a catalizadores de cromo soportados, a métodos para preparar los catalizadores soportados y a composiciones catalizadoras que contienen los catalizadores soportados, a métodos para utilizar las composiciones catalizadoras para polimerizar olefinas, a las resinas poliméricas producidas utilizando dichas composiciones catalizadoras y a los artículos producidos utilizando estas resinas poliméricas. En particular, la presente divulgación se refiere a catalizadores de cromo soportados que contienen un compuesto de cromo (III) y un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, y a composiciones catalizadoras que emplean estos catalizadores de cromo soportados.

10 COMPUESTOS DE CROMO (III)

Los catalizadores y sistemas catalizadores a base de cromo abarcados en el presente documento pueden comprender un compuesto de cromo (III) (o un compuesto de cromo trivalente) o un derivado del mismo. Por ejemplo, el compuesto de cromo (III) puede comprender un compuesto de cromo (III) 1,3-dicetona, o un derivado del mismo. En algunos aspectos, el compuesto de cromo (III) es un compuesto que contiene solo átomos de cromo, carbono, hidrógeno y oxígeno. Por consiguiente, en otros aspectos, el compuesto de cromo (III) no es un óxido de cromo ni otro compuesto de cromo que no contenga un átomo de carbono.

En un aspecto, el compuesto de cromo (III) puede comprender formiato de cromo (III), acetato de cromo (III), propionato de cromo (III), butirato de cromo (III), pentanoato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), hexanoato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), benzoato de cromo (III), naftenato de cromo (III), oleato de cromo (III), oxalato de cromo (III), acetilacetato de cromo (III), estearato de cromo (III), laurato de cromo (III), un derivado de los mismos o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el compuesto de cromo (III) puede comprender formiato de cromo (III); como alternativa, acetato de cromo (III); como alternativa, propionato de cromo (III); como alternativa, butirato de cromo (III); como alternativa, pentanoato de cromo (III); como alternativa, neopentanoato de cromo (III); como alternativa, hexanoato de cromo (III); como alternativa, 2-etilhexanoato de cromo (III); como alternativa, benzoato de cromo (III); como alternativa, naftenato de cromo (III); como alternativa, oleato de cromo (III); como alternativa, oxalato de cromo (III); como alternativa, acetilacetato de cromo (III); como alternativa, estearato de cromo (III); como alternativa, laurato de cromo (III); o como alternativa, un derivado de cualquiera de estos compuestos de cromo (III).

En otro aspecto, el compuesto de cromo (III) puede comprender 1,3-butanodionato de cromo (III), 2,4-hexanodionato de cromo (III), 2,4-heptanodionato de cromo (III), 2,4-octanodionato de cromo (III), 3,5-octanodionato de cromo (III), benzoiacetato de cromo (III), 1,3-difenil-1,3-propanodionato de cromo (III), 2-metil-1,3-butanodionato de cromo (III), 2-etil-1,3-butanodionato de cromo (III), 2-fenil-1,3-butanodionato de cromo (III), 1,2,3-trifenil-1,3-propanedionato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptadionato de cromo (III), un derivado de los mismos o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el compuesto de cromo (III) puede comprender 1,3-butanodionato de cromo (III); como alternativa, 2,4-hexanodionato de cromo (III); como alternativa, 2,4-heptanodionato de cromo (III); como alternativa, 2,4-octanodionato de cromo (III); como alternativa, 3,5-octanodionato de cromo (III); como alternativa, benzoiacetato de cromo (III); como alternativa, 1,3-difenil-1,3-propanodionato de cromo (III); como alternativa, 2-metil-1,3-butanodionato de cromo (III); como alternativa, 2-etil-1,3-butanodionato de cromo (III); como alternativa, 2-fenil-1,3-butanodionato de cromo (III); como alternativa, 1,2,3-trifenil-1,3-propanedionato de cromo (III); como alternativa, 2,2,6,6-tetrametilheptadionato de cromo (III); o como alternativa, un derivado de cualquiera de estos compuestos de cromo (III).

En otro aspecto más, el compuesto de cromo (III) puede comprender acetilacetato de cromo (III), 2-etilhexanoato de cromo (III), naftenato de cromo (III), un derivado, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el compuesto de cromo (III) puede comprender acetilacetato de cromo (III) o un derivado del mismo.

50 ACTIVADOR-SOPORTES

La presente divulgación abarca varias composiciones catalizadoras que contienen un activador-soporte. En un aspecto, el activador-soporte puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Como alternativa, en otro aspecto, el activador-soporte puede comprender un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones, conteniendo el óxido sólido un ion metálico de ácido de Lewis. Se divulgan ejemplos de activador-soportes adecuados en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 7.294.599, 7.601.665, 7.884.163 y 8.309.485.

El óxido sólido puede abarcar materiales de óxido tales como alúmina, "óxidos mixtos" de los mismos, tales como sílice-alúmina, recubrimientos de un óxido sobre otro, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los óxidos mixtos, tales como sílice-alúmina, pueden ser fases químicas simples o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar el óxido sólido. Ejemplos de óxidos mixtos que se pueden utilizar para formar un activador-soporte, ya sea individualmente o en combinación, pueden incluir, sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, alúmina-titania, alúmina-circonia, aluminato de cinc, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice y titania-circonia. El óxido sólido utilizado en el presente documento también puede abarcar materiales de óxido tales como alúmina recubierta de sílice, como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 7.884.163.

Por consiguiente, en un aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta

de sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titanía, sílice-titanía, circonía, sílice-circonía, magnesia, boria, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido puede comprender alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titanía, sílice-titanía, circonía, sílice-circonía, magnesia, boria u óxido de cinc, así como cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier mezcla de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, titanía, circonía, magnesia, boria, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el óxido sólido puede comprender sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice, sílice-titanía, sílice-circonía, alúmina-boria o cualquier combinación de las mismas. En otro aspecto más, el óxido sólido puede comprender alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice o cualquier mezcla de las mismas; como alternativa, alúmina; como alternativa, sílice-alúmina; o como alternativa, alúmina recubierta de sílice.

Los materiales de óxido sólido de sílice-alúmina o de alúmina recubierta de sílice que se pueden utilizar pueden tener un contenido de sílice de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 % en peso. En un aspecto, el contenido de sílice de estos óxidos sólidos puede ser de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 80 % o de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 70 %, de sílice en peso. En otro aspecto, estos materiales pueden tener contenidos de sílice que varían de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 60 % o de aproximadamente el 25 % a aproximadamente el 50 %, de sílice en peso. Los óxidos sólidos contemplados en el presente documento pueden tener cualquier área superficial adecuada, volumen de poros y tamaño de partícula, como reconocerán los expertos en la materia.

El componente aceptor de electrones utilizado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumente la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido durante el tratamiento (en comparación con el óxido sólido que no se trata con al menos un anión aceptor de electrones). De acuerdo con un aspecto, el componente aceptor de electrones puede ser un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirve como fuente o precursor de ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones pueden incluir, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato, tungstato y molibdato, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Por añadidura, también se pueden emplear otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones aceptores de electrones. Se contempla que el anión aceptor de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato, o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos proporcionados en el presente documento. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato o combinaciones de los mismos. Aun así, en otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender fluoruro y/o sulfato, o, como alternativa, fluoruro y/o cloruro.

El activador-soporte generalmente puede contener de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 25 % en peso del anión aceptor de electrones, basándose en el peso del activador-soporte. En particular, en los aspectos proporcionados en el presente documento, el activador-soporte puede contener de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 20 % en peso, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 20 % en peso, de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 20 % en peso, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 15 % en peso, de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 15 % en peso, de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 12 % en peso o de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 10 % en peso, del anión aceptor de electrones, basado en el peso total del activador-soporte.

En un aspecto, el catalizador soportado puede comprender un activador-soporte que comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromurada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromurada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonita fluorada, sílice-circonita clorada, sílice-circonía bromurada, sílice-circonía sulfatada, sílice-titanía fluorada, alúmina recubierta de sílice fluorada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, alúmina recubierta de sílice fosfatada, así como cualquier mezcla o combinación de los mismos. En otro aspecto, el activador-soporte empleado en el catalizador soportado puede ser, o puede comprender, un óxido sólido fluorado y/o un óxido sólido sulfatado, ejemplos de los cuales pueden incluir alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonita fluorada, alúmina recubierta de sílice fluorada, alúmina recubierta de sílice sulfatada, así como combinaciones de las mismas. En otro aspecto más, el activador-soporte puede comprender alúmina fluorada; como alternativa, alúmina clorada; como alternativa, alúmina sulfatada; como alternativa, sílice-alúmina fluorada; como alternativa, sílice-alúmina sulfatada; como alternativa, sílice-circonita fluorada; como alternativa, sílice-circonía clorada; como alternativa, alúmina recubierta de sílice sulfatada; como alternativa, alúmina recubierta de sílice fluorada; o como alternativa, alúmina recubierta de sílice clorada/fluorada.

Se pueden utilizar varios procesos para formar activador-soportes útiles en la presente divulgación. Métodos de contacto del óxido sólido con el componente aceptor de electrones, componentes aceptores de electrones adecuados y cantidades añadidas, así como diversos procedimientos y condiciones de calcinación se divulgan en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos n.º 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,388,017, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, 6,548,441, 6,548,442, 6,576,583, 6,613,712, 6,632,894, 6,667,274, 6,750,302, 7,294,599, 7,601,665, 7,884,163, y 8,309,485. Otros procesos y procedimientos adecuados para preparar activador-soportes (por ejemplo, los óxidos sólidos fluorados y los óxidos sólidos sulfatados) son bien conocidos por

los expertos en la materia.

COCATALIZADORES

5 Las composiciones catalizadoras divulgadas en el presente documento generalmente contienen un cocatalizador. En algunos aspectos, el cocatalizador puede comprender un compuesto de hidrocarbilo metálico, ejemplos de los cuales incluyen compuestos de hidrocarbilo metálico no haluro, compuestos de haluro de hidrocarbilo metálico, compuestos de alquilo metálicos no halogenados, compuestos de haluro de alquilo metálico y en los que el metal puede ser cualquier metal adecuado, a menudo un metal del grupo 13. Por lo tanto, el metal puede ser boro o aluminio en ciertos aspectos de la presente invención, y el cocatalizador puede comprender un hidrocarbilo o alquilo de boro, o un hidrocarbilo o alquilo de aluminio, así como combinaciones de las mismas.

15 En un aspecto, el cocatalizador puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoaluminio o un compuesto de organoboro, y esto incluye combinaciones de más de un compuesto cocatalizador. Los ejemplos representativos de aluminóxanos incluyen metilaluminóxano, metilaluminóxano modificado, etilaluminóxano, n-propilaluminóxano, isopropilaluminóxano, n-butilaluminóxano, t-butilaluminóxano, sec-butilaluminóxano, isobutilaluminóxano, 1-pentilaluminóxano, 2-pentilaluminóxano, 3-pentilaluminóxano, isopentilaluminóxano, neopentilaluminóxano o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos representativos de organoaluminios incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos representativos de organoboros incluyen tri-n-butil borano, tripropilborano, trietilborano o cualquier combinación de los mismos. Los cocatalizadores que se pueden utilizar en las composiciones catalizadoras de la presente divulgación no se limitan a los cocatalizadores descritos anteriormente. Los expertos en la materia conocen bien otros cocatalizadores adecuados, incluidos, por ejemplo, los divulgados en las patentes de Estados Unidos n.º 3.242.099, 4.794.096, 4.808.561, 5.576.259, 5.807.938, 5.919.983, 7.294.599, 7.601.665, 7.884.163, 8.114.946, y 8.309.485.

MONÓMEROS DE OLEFINA

30 La presente divulgación abarca procesos de homopolimerización que utilizan etileno, así como reacciones de copolimerización y terpolimerización, reacciones que utilizan un monómero de olefina con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros y terpolímeros de etileno resultantes, generalmente pueden contener una cantidad importante de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero (<50 por ciento en moles), pero esto no es un requisito. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno a menudo pueden tener de 3 a 20 átomos de carbono o de 3 a 10 átomos de carbono, en su cadena molecular.

40 En algunos aspectos, el monómero de olefina comprende etileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero (por ejemplo, una alfa-olefina C₂-C₂₀ o una alfa-olefina C₃-C₂₀). De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, el monómero de olefina utilizado en el proceso de polimerización comprende etileno. En este aspecto, los ejemplos de comonómeros de olefina adecuados pueden incluir propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o combinaciones de los mismos. De acuerdo con otro aspecto de la presente divulgación, el monómero de olefina comprende etileno y el comonómero puede comprender una alfa-olefina C₃-C₁₀; como alternativa, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno o cualquier combinación de los mismos; como alternativa, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o cualquier combinación de los mismos; como alternativa, el comonómero puede comprender 1-buteno; como alternativa, el comonómero puede comprender 1-hexeno; o como alternativa, el comonómero puede comprender 1-octeno.

50 En general, la cantidad de comonómero introducido en un sistema de reactor de polimerización para producir un copolímero puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonómero, basándose en el peso total del monómero y comonómero. De acuerdo con otro aspecto de la presente divulgación, la cantidad de comonómero introducida en un sistema de reactor de polimerización puede ser de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 40 por ciento en peso de comonómero, basado en el peso total del monómero y comonómero o, como alternativa, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 35 por ciento en peso de comonómero o de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 20 por ciento en peso del comonómero.

60 Aunque sin desear quedar ligado a esta teoría, cuando se usan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reactivos, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o retardar el proceso de polimerización. Por lo tanto, no se esperaría que la o las porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina eliminadas un poco del doble enlace carbono-carbono obstaculizaran la reacción de la misma manera que lo harían los mismos sustituyentes de olefina situados más cerca del doble enlace carbono-carbono.

65 De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, al menos un monómero/reactivo es etileno, por lo tanto, la reacción de polimerización puede ser una homopolimerización que implica solo etileno, o una copolimerización con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Por añadidura, las

composiciones catalizadoras de la presente divulgación se pueden utilizar en la polimerización de compuestos de diolefina que incluyen, pero sin limitación, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

COMPOSICIONES CATALIZADORAS

5 En algunos aspectos, la presente divulgación emplea composiciones catalizadoras que contienen un catalizador de cromo soportado que comprende (a) un compuesto de cromo (III), o un derivado del mismo, y (b) un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones; y un cocatalizador (uno o más de uno). Estas composiciones catalizadoras se pueden utilizar para producir poliolefinas - homopolímeros, copolímeros y similares, para diversas aplicaciones de uso final. Anteriormente en el presente documento se analizan los compuestos de cromo (III) y los activador-soportes. En aspectos de la presente divulgación, se contempla que la composición catalizadora pueda contener más de un catalizador de cromo soportado. Además, se pueden emplear compuestos catalíticos adicionales en las composiciones catalizadoras y/o en los procesos de polimerización, siempre que los compuestos catalíticos adicionales no afecten a las ventajas divulgadas en el presente documento.

15 En general, las composiciones catalizadoras de la presente divulgación comprenden un catalizador de cromo soportado que comprende (a) un compuesto de cromo (III), o un derivado del mismo, y (b) un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones; y un cocatalizador. Co-catalizadores adecuados, tales como los compuestos organoaluminicos, se han analizado anteriormente en el presente documento. Por lo tanto, una composición catalizadora consistente con aspectos de la divulgación puede comprender un catalizador de cromo soportado que comprende (o consiste esencialmente en, o consiste en) acetilacetato de cromo (III) (o 2-etilhexanoato de cromo (III), o naftenato de cromo (III), o derivados de los mismos) y alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta de sílice fluorada); y triisobutilaluminio (o triisobutilaluminio). El compuesto de cromo en el catalizador de cromo soportado y la composición catalizadora resultante incluye "un derivado del mismo" para abarcar situaciones en las que, por ejemplo, durante la formación del catalizador soportado y/o la composición catalizadora, el compuesto de cromo (III) puede perder un ligando (o más ligandos) y, por lo tanto, puede que no sea químicamente el mismo que el material de cromo (III) inicial/de partida utilizado para preparar el catalizador soportado. Por ejemplo, durante la formación del sistema catalizador, el compuesto de cromo (III) puede perder un ligando y/o puede reducirse a una forma de cromo (II) después de entrar en contacto con un cocatalizador, tal como triisobutilaluminio (TIBA).

20 De acuerdo con aspectos de la presente divulgación, el porcentaje en peso de cromo del compuesto de cromo (III), basándose en el peso del activador-soporte, a menudo puede estar en un intervalo de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 % en peso. Por ejemplo, el porcentaje en peso puede estar en un intervalo de aproximadamente el 0,25 a aproximadamente el 10 % en peso de Cr, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5 % en peso de Cr, o de aproximadamente el 0,25 a aproximadamente el 5 % en peso de Cr. En determinados aspectos, el porcentaje en peso de cromo en el compuesto de cromo (III), basándose en el peso del activador-soporte, puede estar en un intervalo de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 5 % en peso, de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 2 % en peso, de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 1,5 % en peso, de aproximadamente el 0,75 a aproximadamente el 2,5 % en peso, o de aproximadamente el 0,75 al 1,5 % en peso de Cr.

25 La composición catalizadora, la relación entre los moles de cocatalizador (por ejemplo, un compuesto de organoaluminio) y los moles de cromo en el catalizador soportado normalmente puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 10.000:1. Más habitualmente, la relación molar de cocatalizador:cromo puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1000:1, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 500:1, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1000:1 o de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 500:1.

30 Las composiciones catalizadoras de la presente divulgación generalmente tienen una actividad catalizadora mayor que aproximadamente 500 gramos de polímero de etileno (por ejemplo, homopolímero de etileno, copolímero de etileno, según lo requiera el contexto) por gramo de catalizador de cromo soportado por hora (abreviado g/g/h). En un aspecto, la actividad catalítica puede ser superior a aproximadamente 750, superior a aproximadamente 850 o superior a aproximadamente 1000 g/g/h. En otro aspecto, las composiciones catalizadoras de la presente divulgación se pueden caracterizar por tener una actividad catalítica superior a aproximadamente 1500, superior a aproximadamente 2000, superior a aproximadamente 3000, superior a aproximadamente 4000 o superior a aproximadamente 5000 g/g/h, y a menudo puede variar hasta aproximadamente 6000-10.000 g/g/h. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización en suspensión, con un cocatalizador de triisobutilaluminio (TIBA), utilizando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de 100 °C y una presión de reactor de aproximadamente 3,8 MPa (550 psig). Adicionalmente, en algunos aspectos, el activador-soporte puede ser alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada o alúmina recubierta de sílice fluorada, aunque no se limitan a los mismos.

35 De manera inesperada, las composiciones catalizadoras de la presente divulgación pueden tolerar niveles mucho más altos de cocatalizador que los sistemas catalizadores que emplean Cr(VI) y aún así mantener una actividad catalizadora aceptable. En un aspecto, por ejemplo, las composiciones catalizadoras con una relación molar de organoaluminio:cromo en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1000:1 (por ejemplo, 100:1)

pueden tener una actividad catalizadora mayor que aproximadamente 500 g/g/h, mientras que en otro aspecto, la composición catalizadora puede tener una actividad catalizadora de más de aproximadamente 750 o de más de aproximadamente 1000 g/g/h. Estas actividades se miden en condiciones de polimerización en suspensión, con un cocatalizador de organoaluminio (por ejemplo, en una relación molar de TIBA:Cr de 100:1), utilizando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de 100 °C y una presión de reactor de aproximadamente 3,8 MPa (550 psig).

En algunos aspectos de la divulgación, la composición catalizadora puede comprender un catalizador de cromo soportado, un cocatalizador y un compuesto de metaloceno. El compuesto de metaloceno puede ser cualquier compuesto de metaloceno puenteado y/o no puenteado adecuado, tales como los divulgados en las Patentes de Estados Unidos n.º 7.026.494, 7.041.617, 7.199.073, 7.226.886, 7.312.283, 7.517.939, 7.619.047, 7.863.210, 7.919.639, 8.012.900 y 8.080.681. En general, las cantidades relativas de cromo (en el catalizador soportado) y metal de transición (en el compuesto de metaloceno) no están limitadas a ningún intervalo particular. No obstante, en determinados aspectos, la relación molar del metal de transición cromo puede estar en un intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 20:1, de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 4:1, de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1, de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1,5:1 o de aproximadamente 1:1,2 a aproximadamente 1,2:1.

La presente divulgación abarca además métodos para elaborar las composiciones catalizadoras divulgadas, tal como, por ejemplo, poniendo en contacto los respectivos componentes catalizadores en cualquier orden o secuencia, y además, también abarca métodos para fabricar los catalizadores de cromo soportados divulgados. Por ejemplo, un método de este tipo para fabricar un catalizador de cromo soportado puede comprender (i) combinar un compuesto de cromo (III) con un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones para formar una mezcla; y (ii) someter (por ejemplo, exponer o tratar) la mezcla a una atmósfera no oxidante a una temperatura máxima para producir el catalizador de cromo soportado. Anteriormente en el presente documento se analizan los compuestos de cromo (III) y los activador-soportes.

En un aspecto, la etapa (i) comprende mezclar en seco el activador-soporte con el compuesto de cromo (III) y la etapa (ii) comprende someter la mezcla a la atmósfera no oxidante a una temperatura máxima suficiente para que al menos una parte del compuesto de cromo (III) se sublime (o vaporice) e impregne el activador-soporte. En otro aspecto, la etapa (i) comprende mezclar el activador-soporte con el compuesto de cromo (III) en un disolvente y la etapa (ii) comprende someter la mezcla a la atmósfera no oxidante a una temperatura máxima suficiente para eliminar el disolvente. Otros procesos y procedimientos adecuados para combinar el compuesto de cromo (III) y el activador-soporte y para someter la combinación a la atmósfera no oxidante a la temperatura máxima, sería fácilmente evidente para aquellos expertos en la materia con base en la presente divulgación y, por consiguiente, se incluyen en el presente documento.

La etapa (i) se puede realizar en un amplio intervalo de temperaturas dependiendo, por ejemplo, del método utilizado para combinar el activador-soporte y el compuesto de cromo (III) (por ejemplo, mezcla seca, con un disolvente). Si bien no está limitado a ningún intervalo de temperatura en particular, la etapa (i) a menudo se puede realizar a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 75 °C, de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 75 °C, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 75 °C, de aproximadamente el 10 °C a aproximadamente 50 °C o de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 50 °C.

Igualmente, la etapa (ii) se puede realizar en un amplio intervalo de temperaturas máximas dependiendo, por ejemplo, del tipo de mezcla resultante de la etapa (i). Sin quedar limitados a ello, la temperatura máxima puede estar en un intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 600 °C, de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 600 °C, de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 500 °C, de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 450 °C, de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 400 °C, de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 350 °C, de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 350 °C o de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 300 °C. En estos y otros aspectos, estos intervalos de temperatura máxima también pretenden abarcar circunstancias en las que la etapa (ii) se lleva a cabo a una serie de temperaturas diferentes (por ejemplo, una temperatura inicial más baja, una temperatura máxima más alta), en lugar de a una única temperatura fija, que caen dentro de los intervalos respectivos. Por ejemplo, la etapa (ii) puede comenzar a una temperatura más baja (tal como la temperatura utilizada en la etapa (i)) y, posteriormente, la temperatura de la etapa (ii) se puede aumentar hasta la temperatura máxima, por ejemplo, una temperatura máxima en un intervalo de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 600 °C o de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 550 °C.

La etapa (ii) puede llevarse a cabo durante un amplio intervalo de períodos de tiempo dependiendo, por ejemplo, de la temperatura máxima. Sin limitarse a ello, la etapa (ii) a menudo puede llevarse a cabo durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 24-48 horas, de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 12 horas, de aproximadamente 30

minutos a aproximadamente 9 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 12 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas, o de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 6 horas.

Es importante destacar que, la mezcla del activador-soporte y el compuesto de cromo (III), en la etapa (ii), puede exponerse a una atmósfera no oxidante (por ejemplo, sin oxígeno). En un aspecto, la atmósfera no oxidante es una atmósfera inerte, mientras que en otro aspecto, la atmósfera no oxidante es una atmósfera reductora. Por lo tanto, en algunos aspectos, la atmósfera no oxidante puede ser una atmósfera inerte que comprende (o que consiste esencialmente en o que consiste en) nitrógeno, neón, argón, así como combinaciones de las mismas. De manera adicional o como alternativa, la atmósfera no oxidante puede comprender vacío (u otra presión reducida), por ejemplo, para eliminar el disolvente para secar una mezcla húmeda preparada en la etapa (i). En otros aspectos, la atmósfera no oxidante puede ser una atmósfera reductora que comprende (o que consiste esencialmente en o que consiste en) H₂, CO, así como combinaciones de las mismas.

En la etapa (ii) del proceso para producir un catalizador de cromo soportado, sometiendo la mezcla (por ejemplo, la exposición de la mezcla o el tratamiento de la mezcla) a la atmósfera no oxidante a la temperatura máxima permite que el compuesto de cromo (III) se adsorba y/o se impregne y/o se deposite sobre el activador-soporte, dando así como resultado el catalizador de cromo soportado. Durante este proceso, el compuesto de cromo (III) inicial/de partida puede perder un ligando (o más ligandos); por lo tanto, el compuesto de cromo (III) pretende abarcar dichos "derivados" del compuesto de cromo (III).

PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN

Las composiciones catalizadoras de la presente divulgación se pueden utilizar para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros y terpolímeros. Un proceso de este tipo para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalizadora de la presente divulgación puede comprender poner en contacto la composición catalizadora con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina (uno o más) en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalizadora puede comprender un catalizador de cromo soportado que comprende (a) un compuesto de cromo (III), o un derivado del mismo, y (b) un activador-soporte que comprende un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones; y un cocatalizador (uno o más de uno). En el presente documento se analizan compuestos de cromo (III) activador-soportes y cocatalizadores adecuados. Por lo tanto, un proceso para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalizadora puede emplear una composición catalizadora que comprende un catalizador de cromo soportado que comprende (o consiste esencialmente en, o consiste en) acetilacetato de cromo (III) (o 2-etilhexanoato de cromo (III), o naftenato de cromo (III), o derivados de los mismos) y alúmina sulfatada (o sílice-alúmina fluorada, o alúmina recubierta de sílice fluorada); y trietilaluminio (o triisobutilaluminio).

Las composiciones catalizadoras de la presente divulgación están destinadas a cualquier método de polimerización de olefinas que utilice diversos tipos de sistemas de reactores y reactores de polimerización. El sistema de reactor de polimerización puede incluir cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros de olefina (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros o terpolímeros. Los distintos tipos de reactores incluyen aquellos que pueden denominarse reactores discontinuos, reactores de suspensión, reactores de fase gaseosa, reactores de solución, reactores de alta presión, reactores tubulares, reactores de autoclave o combinaciones de los mismos. Se utilizan condiciones de polimerización adecuadas para los distintos tipos de reactores. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales escalonados. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos o continuos. Los procesos continuos pueden utilizar descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir el reciclaje directo parcial o total del monómero no reaccionado, comonómero no reaccionado y/o diluyente.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente divulgación pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o de tipos diferentes (por ejemplo, un reactor único, reactor dual, más de dos reactores). La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que permite transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación del otro(s) reactor(es). Como alternativa, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a reactores subsiguientes para una polimerización continua. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación, incluyendo, pero sin limitación, reactores de bucle múltiples, reactores de fase gaseosa múltiples, una combinación de reactores de bucle y de fase gaseosa, reactores de alta presión múltiples o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o de fase gaseosa. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie, en paralelo, o ambos. Por consiguiente, la presente divulgación abarca sistemas de reactores de polimerización que comprenden un único reactor, que comprende dos reactores, y que comprende más de dos reactores. El sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución, en ciertos aspectos de la presente divulgación, así como combinaciones de múltiples reactores de los mismos.

De acuerdo con un aspecto de la divulgación, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y comonómero se pueden alimentar continuamente a un reactor de bucle donde se produce la polimerización. En general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede evaporar para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden utilizar varias tecnologías para esta etapa de separación, incluidas, pero sin limitación, vaporización instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación por acción ciclónica, ya sea en un ciclón o hidrociclón, o separación por centrifugación.

Un proceso típico de polimerización en suspensión (también conocido como proceso de formación de partículas) se desvela, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N.º 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Los diluyentes adecuados utilizados en la polimerización en suspensión incluyen el monómero que se está polimerizando y los hidrocarburos que son líquidos en condiciones de polimerización. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones masivas donde no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la polimerización del monómero de propileno como se divulga en las patentes de EE. UU. N.º 5.455.314.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente divulgación, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclaje continua que contiene uno o más monómeros circulando continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Se puede extraer una corriente de reciclaje del lecho fluidizado y reciclarla nuevamente en el reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se puede retirar del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso de polimerización en fase gaseosa de múltiples etapas de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se divulga en las patentes de Estados Unidos n.º 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

De acuerdo con otro aspecto más de la divulgación, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se AADEN monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalizadores pueden arrastrarse en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden mezclar para la polimerización. El calor y la presión se pueden emplear adecuadamente para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

Según otro aspecto más de la divulgación, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde el monómero (y el comonómero, si se utiliza) se ponen en contacto con la composición catalizadora mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un portador que comprenda un diluyente orgánico inerte o un exceso de monómero. Si se desea, el monómero/comonómero puede ponerse en contacto en fase de vapor con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener un mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Los sistemas de reactores de polimerización adecuados para la presente divulgación pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes catalizadores y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactores adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas para la purificación de la materia prima, almacenamiento y preparación de catalizadores, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímeros, fraccionamiento, reciclaje, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control de procesos.

Las condiciones de polimerización que se controlan para lograr eficiencia y proporcionar las propiedades deseadas del polímero pueden incluir temperatura, presión y las concentraciones de varios reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura inferior a la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Normalmente, esto incluye desde aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente

120 °C, dependiendo del tipo de reactor(es) de polimerización. En algunos sistemas de reactores, la temperatura de polimerización generalmente puede estar comprendida dentro de un intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 110 °C o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 95 °C. Varias condiciones de polimerización pueden mantenerse sustancialmente constantes, por ejemplo, para la producción de una calidad particular de polímero de olefina.

Las presiones adecuadas también variarán según el reactor y el tipo de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle suele ser inferior a 6,9 MPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa suele estar entre aproximadamente 1,4 MPa a 3,4 MPa (de 200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o autoclave generalmente se realiza a aproximadamente de 138 a 517 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también pueden funcionar en una región supercrítica donde las temperaturas y presiones suelen ser más altas. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Los aspectos de la presente divulgación se refieren a procesos de polimerización de olefinas que comprenden poner en contacto una composición catalizadora con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina. El homopolímero de etileno o copolímero de etileno producido mediante el proceso puede tener cualquiera de las propiedades poliméricas descritas en el presente documento.

Aspectos de la presente divulgación también están dirigidos a procesos de polimerización de olefinas realizados en ausencia de hidrógeno añadido. Un proceso de polimerización de olefina de la presente divulgación puede comprender poner en contacto una composición catalizadora con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalizadora puede comprender un catalizador de cromo soportado y un cocatalizador, y en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno añadido (no se añade hidrógeno al sistema del reactor de polimerización). Como reconocerá un experto en la materia, el hidrógeno se puede generar *in situ* mediante ciertas composiciones catalizadoras en varios procesos de polimerización de olefinas, y la cantidad generada puede variar dependiendo de los componentes catalizadores específicos empleados, el tipo de proceso de polimerización utilizado y las condiciones de reacción de polimerización utilizadas.

En otros aspectos, puede ser deseable llevar a cabo el proceso de polimerización en presencia de una cierta cantidad de hidrógeno añadido. Por consiguiente, un proceso de polimerización de olefina de la presente divulgación puede comprender poner en contacto una composición catalizadora con un monómero de olefina y opcionalmente un comonómero de olefina en un sistema de reactor de polimerización en condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalizadora comprende un catalizador de cromo soportado y un cocatalizador, y en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo en presencia de hidrógeno añadido (se añade hidrógeno al sistema del reactor de polimerización). Por ejemplo, se puede controlar la relación entre el hidrógeno y el monómero de olefina en el proceso de polimerización, a menudo, por la relación de alimentación de hidrógeno al monómero de olefina que entra en el reactor. La cantidad de hidrógeno añadido (en función de la cantidad de monómero de olefina) al proceso se puede controlar en un porcentaje molar que generalmente se encuentra dentro de un intervalo de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 20 % en moles, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 15 % en moles, de aproximadamente el 0,25 a aproximadamente el 10 % en moles o de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 10 % en moles. En algunos aspectos de la divulgación, la relación de alimentación o reactivo de hidrógeno a monómero de olefina se puede mantener sustancialmente constante durante el proceso de polimerización para un grado de polímero particular. Es decir, la relación de monómero de hidrógeno:olefina se puede seleccionar en una proporción particular y mantenerse en la proporción dentro de aproximadamente +/- 25 % durante el ciclo de polimerización. Además, la adición de comonómero (o comonómeros) puede ser, y generalmente es, sustancialmente constante a lo largo de todo el ciclo de polimerización para un grado de polímero particular.

No obstante, en otros aspectos, se contempla que el monómero, comonómero (o comonómeros) y/o hidrógeno se pueden enviar periódicamente al reactor, por ejemplo, de una manera similar a la empleada en la Patente de Estados Unidos N.º 5.739.220 y la publicación de Patente de Estados Unidos N.º 2004/0059070.

De manera inesperada, las composiciones catalizadoras y los procesos de polimerización de la presente divulgación pueden ser mucho más sensibles al hidrógeno que los sistemas catalizadores y procesos comparables que emplean Cr(VI). En un aspecto, por ejemplo, un aumento del índice de fusión del polímero de olefina con la adición de 1 % en moles de hidrógeno (del 0 al 1 % en moles utilizando las composiciones de catalizador y los procesos de polimerización descritos en el presente documento) puede ser mayor que el aumento del índice de fusión de un polímero de olefina obtenido utilizando un sistema catalizador de Cr(VI)/sílice, en las mismas condiciones de polimerización. En otro aspecto, el índice de fusión de un polímero de olefina producido mediante el proceso en presencia del 0,5 % en moles de hidrógeno (basado en el monómero de olefina) puede ser mayor que el índice de fusión de un polímero de olefina obtenido utilizando un sistema catalizador de Cr(VI)/sílice, en las mismas condiciones de polimerización. El catalizador de Cr(VI) generalmente se calcina en una atmósfera oxidante a 600 °C y las condiciones de polimerización pueden incluir condiciones de polimerización en suspensión, con un cocatalizador TIBA, utilizando isobutano como diluyente,

a una temperatura de polimerización de 100 °C y una presión de reactor de aproximadamente 3,8 MPa (550 psig).

La concentración de los reactivos que entran en el sistema del reactor de polimerización se puede controlar para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará a partir de la resina polimérica y el método de formación de ese producto pueden determinar en última instancia las propiedades y los atributos deseados del polímero. Las propiedades mecánicas incluyen pruebas de tracción, flexión, impacto, arrastrarse, relajación al estrés y dureza. Las propiedades físicas incluyen la densidad, el peso molecular, la distribución del peso molecular, los valores de temperatura de fusión, la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión de cristalización, la densidad, la estereorregularidad, el crecimiento de grietas, la ramificación de cadena larga y las mediciones reológicas.

POLÍMEROS Y ARTÍCULOS

El polímero de etileno puede comprender un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno (por ejemplo, etileno/ α -olefina, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno o etileno/1-octeno). En un aspecto, el polímero de etileno puede ser un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno o un copolímero de etileno/1-octeno, mientras que en otro aspecto, el polímero de olefina puede ser un copolímero de etileno/1-hexeno.

El polímero resultante producido de acuerdo con la presente invención es un polímero de etileno y sus propiedades pueden caracterizarse mediante diversas técnicas analíticas conocidas y utilizadas en la industria de las poliolefinas. Los artículos manufacturados pueden estar formados por, y/o pueden comprender, los polímeros de etileno de la presente invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan a continuación.

Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros y terpolímeros) producidos de acuerdo con algunos aspectos de la presente invención generalmente pueden tener un índice de fusión (IF) de 0 a aproximadamente 100 g/10 min. Los índices de fusión en el intervalo de 0 a aproximadamente 50 g/10 min, de 0 a aproximadamente 20 g/10 min o de 0 a aproximadamente 10 g/10 min, se contemplan en otros aspectos de la presente invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un índice de fusión en un intervalo de 0 a aproximadamente 5, de 0 a aproximadamente 3, de 0 a aproximadamente 1, de 0 a aproximadamente 0,5, de 0 a aproximadamente 0,25 o de 0 a aproximadamente 0,1 g/10 min.

Los polímeros de etileno producidos de acuerdo con la presente invención pueden tener un índice de fusión de carga alta (HLMI) inferior o igual a 1000, inferior a o igual a 500, inferior a o igual a 100, inferior a o igual a 10, inferior o igual a 5 o inferior o igual a 1 g/10 min. Los intervalos adecuados para el HLMI pueden incluir de 0 a 100, de 0 al 25, de 0 al 10, de 0 al 5, de 0 al 3, de 0 al 2, de 0 al 1,5, de 0 al 1, de 0 a 0,75, o de 0 a 0,5 g/10 min.

Las densidades de los polímeros a base de etileno producidos usando los sistemas catalizadores y procesos divulgados en el presente documento a menudo tienen aproximadamente 0,89 g/cm³ o más. En un aspecto de la presente invención, la densidad del polímero de etileno puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,97 g/cm³. Aun así, en otro aspecto, la densidad puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,96 g/cm³, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,92 a aproximadamente 0,96 g/cm³, de aproximadamente 0,93 a aproximadamente 0,955 g/cm³ o de aproximadamente 0,94 a aproximadamente 0,95 g/cm³.

Los polímeros de etileno descritos en el presente documento tienen una relación de Mw/Mn, o el índice de polidispersidad, de 70 al 200, de 90 al 200, de 70 a 150 o de 90 a 150.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener una relación de Mz/Mw en un intervalo de 1,5 a 10, de 2 al 10, de 2 al 8, de 2,5 al 8, de 3 a 10 o de 3 a 8. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener una Mz/Mw en un intervalo de 2 a 7, de 2 al 6, de 2 a 5, o de 2 a 4.

Los polímeros de etileno descritos en el presente documento tienen un Mw en un intervalo de 400.000 a 900.000, o de aproximadamente 500.000 a aproximadamente 900.000 g/mol.

En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener un peso molecular promedio en número (Mn) en un intervalo de 2.000 a 60.000, de 2.000 al 50.000, de 2.000 al 25.000, de 2.000 al 20.000, de 3.000 a 50.000 o de 3.000 a 25.000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener un Mn en un intervalo de 3.000 a 20.000, de 3.000 al 19.000, de 4.000 al 45.000, de 4.000 a 25.000 o de 4.000 a 15.000 g/mol.

Los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener un peso molecular promedio z (Mz) en un intervalo de 2.000.000 a 3.500.000 g/mol.

En general, los polímeros producidos en aspectos de la presente invención tienen niveles bajos de ramificación de cadena larga, con típicamente menos o igual a 0,01 ramificaciones de cadena larga (RCL) por cada 1000 átomos de

carbono totales y, más a menudo, menos o igual a 0,008 RCL por cada 1000 átomos de carbono totales, o menos o igual a 0,005 RCL por cada 1000 átomos de carbono totales, según lo determinado por el método Janzen-Colby. En algunos aspectos, el número de RCL por cada 1000 átomos de carbono totales puede ser menor o igual a 0,003, o menor o igual a 0,002 RCL por cada 1000 átomos de carbono totales. Además, el polímero de olefina puede tener
 5 menos o igual a 0,001 RCL por 1000 átomos de carbono totales en aspectos particulares de la presente invención. Sorprendentemente, los polímeros de etileno producidos utilizando los sistemas catalizadores y los procesos de polimerización descritos en el presente documento pueden tener los niveles más bajos de RCL registrados para un sistema catalizador basado en cromo. Las ramificaciones de cadena larga (RCL) por cada 1000 átomos de carbono
 10 totales se pueden determinar utilizando el método Janzen-Colby como se describe en J. Mol. Struct., 485/486, 569-584 (1999); véase también la patente de Estados Unidos n.º 8.114.946; J. Phys. Chem. 1980, 84, 649; y Y. Yu, D. C. Rohlifing, G. R. Hawley y P. J. DesLauriers, Polymer Preprints, 44, 49-50 (2003).

Los copolímeros de etileno, por ejemplo, producidos utilizando los procesos de polimerización y sistemas catalizadores descritos anteriormente pueden, en algunos aspectos, tener una distribución de comonómeros convencional;
 15 generalmente, los componentes de menor peso molecular del polímero tienen una mayor incorporación de comonómero que los componentes de mayor peso molecular. Normalmente, hay una disminución en la incorporación de comonómero a medida que aumenta el peso molecular. En un aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (RCC) por cada 1000 átomos de carbono totales del polímero puede ser mayor en Mn que en Mz. En otro
 20 aspecto, el número de RCC por cada 1000 átomos de carbono totales del polímero puede ser mayor en Mn que en Mw.

Los polímeros de etileno descritos en el presente documento tienen un tiempo de relajación de menos o igual a 100 s. Sin embargo, en otro aspecto, el polímero de etileno puede tener un tiempo de relajación menor o igual a 85 segundos,
 25 menor o igual a 75 s, menor o igual a 70 s, menor o igual a 50 s o menor o igual a 40 s. A menudo, el tiempo de relajación de los polímeros descritos en el presente documento puede ser mayor o igual a 20 s. Además, en algunos aspectos, los tiempos de relajación de los polímeros divulgados en el presente documento pueden ser más cortos que los de polímeros comparables (del mismo Mw) producidos utilizando un sistema catalizador de cromo (VI).

Los polímeros de etileno, ya sean homopolímeros o copolímeros, se pueden transformar en diversos artículos
 30 manufacturados. Los artículos que pueden comprender polímeros de la presente invención incluyen, pero sin limitación, una película agrícola, una pieza de automóvil, una botella, un tambor, una fibra o tejido, una película o recipiente para envasar alimentos, un artículo de servicio de comida, un tanque de combustible, una geomembrana, un recipiente doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una sábana o cinta, o un juguete. Se pueden emplear varios procesos para formar estos artículos. Ejemplos de estos
 35 procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por rotación, extrusión de película, extrusión de láminas, extrusión de perfiles y termoconformado. Adicionalmente, a menudo se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros para proporcionar un procesamiento de polímero beneficioso o atributos de producto de uso final. Estos procesos y materiales se describen en la Modern Plastics Encyclopedia, Número de mediados de noviembre de 1995, Vol. 72, N.º 12; and Film Extrusion Manual - Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992.

Los solicitantes también contemplan un método para formar o preparar un artículo manufacturado que comprende un polímero producido por cualquiera de los procesos de polimerización descritos en el presente documento. Por ejemplo, un método puede comprender (i) poner en contacto una composición catalizadora con un monómero de olefina y un comonómero de olefina opcional en condiciones de polimerización en un sistema de reactor de polimerización para
 40 producir un polímero de olefina, en donde la composición catalizadora puede comprender un catalizador de cromo (III) soportado y un cocatalizador; y (ii) formar un artículo manufacturado que comprende el polímero de olefina (por ejemplo, que tiene cualquiera de las propiedades del polímero divulgadas en el presente documento). La etapa de formación puede comprender la mezcla, proceso de fundición, extrusión, moldeo o termoformado, incluyendo combinaciones de los mismos.
 45

50 Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

55 El índice de fusión (IF, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2160 gramos. El índice de fusión de alta carga (HLMI, g/10 min) se determinó de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21.600 gramos.

60 La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por hora y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 y ASTM D4703.

Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares se obtuvieron utilizando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, an Agilent Company) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas GPC
 65 Styragel HMW-6E (Waters, MA) funcionando a 145 °C. La velocidad de flujo de la fase móvil 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 0,5 g/l de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se estableció en 1 ml/min, y las concentraciones de la

solución de polímero estaban en el intervalo de 1,0-1,5 mg/ml, dependiendo del peso molecular. La preparación de la muestra se realizó a 150 °C durante 4 horas nominalmente con agitación suave y ocasional, antes de que las soluciones fueran transferidas a viales de muestra para inyección. Se utilizó un volumen de inyección de aproximadamente 200 µl. Se utilizó el método de calibración integral para deducir pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares utilizando una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemicals Company, MARLEX® BHB5003, como el patrón amplio. La tabla integral del patrón amplio se predeterminó en un experimento separado con SEC-MALS. Mn es el peso molecular promedio en número, Mw es el peso molecular promedio en peso, Mz es el peso molecular promedio z y Mp es el peso molecular máximo.

- 10 Las caracterizaciones reológicas de la fusión se realizaron de la siguiente manera. Se realizaron mediciones de corte oscilatorio de pequeña deformación (10 %) en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, que utiliza geometría de placas paralelas. Todas las pruebas reológicas se realizaron a 190 °C. La viscosidad compleja $|\eta^*|$ frente a los datos de frecuencia (ω) se ajustaron después a una curva utilizando el modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros modificado para obtener la viscosidad de corte cero - η_0 , tiempo de relajación viscosa característico - τ_η , y el parámetro de amplitud - a . El modelo empírico simplificado de Carreau-Yasuda (CY) es el siguiente.

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}},$$

en donde:

- 20 $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de la viscosidad de corte del complejo;
 η_0 = viscosidad de corte cero;
 τ_η = tiempo de relajación viscoso;
 a = parámetro "anchura" (parámetro CY-a);
 25 n = fija la pendiente de la ley de potencia final, fijado a 2/11; y
 y ω = frecuencia angular de la deformación de corte oscilatorio.

- Los detalles de la importancia e interpretación del modelo CY y los parámetros derivados se pueden encontrar en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987).

- Las ramificaciones de cadena larga (RCL) por cada 1000 átomos de carbono totales se calcularon utilizando el método de Janzen y Colby (*J. Mol. Struct.*, 485/486, 569-584 (1999)), a partir de valores de viscosidad de corte cero, η_0 (determinado a partir del modelo Carreau-Yasuda, descrito anteriormente) y valores medidos de Mw obtenidos utilizando un detector de dispersión de luz multiángulo Dawn EOS (Wyatt). Véase también la patente de EE.UU. N.º 8.114.946; *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 649; y Y. Yu, D. C. Rohlffing, G. R Hawley y P. J. DesLauriers, *Polymer Preprints*, 44, 49-50 (2003).

- El contenido de ramificación de cadena corta y la distribución de ramificación de cadena corta (DRCC) a lo largo de la distribución de peso molecular se determinaron mediante un sistema GPC detectado por IR5 (IR5-GPC), en donde el sistema GPC era un sistema PL220 GPC/SEC (Polymer Labs, una empresa de Agilent) equipado con tres columnas Styragel HMW-6E (Waters, MA) para la separación de polímeros. Se conectó un detector MCT IR5 refrigerado termoelectricamente (IR5) (Polymer Char, España) a las columnas GPC a través de una línea de transferencia caliente. Los datos cromatográficos se obtuvieron de dos puertos de salida del detector IR5. En primer lugar, la señal analógica va desde el puerto de salida analógica a un digitalizador antes de conectarse al ordenador "A" para las determinaciones de peso molecular a través del software Cirrus (Polymer Labs, ahora una empresa de Agilent) y el método de calibración integral utilizando una DPM HDPE Marlex™ amplio. Resina BHB5003 (Chevron Phillips Chemical) como patrón de peso molecular amplio. Las señales digitales, por otro lado, van a través de un cable USB directamente a la Computadora "B" donde son recolectados por un software de recolección de datos LabView proporcionado por Polymer Char. Las condiciones cromatográficas se establecieron de la siguiente manera: temperatura del horno de columna de 145 °C; caudal de 1 ml/min; volumen de inyección de 0,4 ml; y una concentración de polímero de aproximadamente 2 mg/ml, dependiendo del peso molecular de la muestra. Las temperaturas tanto para la línea de transferencia en caliente como para la celda de muestra del detector IR5 se establecieron en 150 °C, mientras que la temperatura de la electrónica del detector IR5 se fijó en 60 °C. El contenido de ramificación de cadena corta se determinó mediante un método interno utilizando la relación de intensidad de CH_3 (I_{CH_3}) a CH_2 (I_{CH_2}) acoplado a una curva de calibración. La curva de calibración fue un gráfico del contenido de RCC (X_{RCC}) en función de la relación de intensidad de $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{CH}_2}$. Para obtener una curva de calibración, se utilizó un grupo de resinas de polietileno (no menos de 5) con un nivel RCC que va desde cero hasta aproximadamente 32 RCC/1000 carbonos totales (patrones de RCC). Todos estos patrones de RCC tienen niveles de RCC conocidos y perfiles de DRCC planos predeterminados por separado mediante RMN y métodos de fraccionamiento en gradiente de solvente acoplados a RMN (SGF-RMN). Utilizando las curvas de calibración RCC así establecidas, se obtuvieron perfiles de distribución de ramificación de cadena corta a lo largo de la distribución de peso molecular para resinas fraccionadas por el sistema IR5-GPC

exactamente EN las mismas condiciones cromatográficas que para estos patrones de RCC. Una relación entre la relación de intensidad y el volumen de elución se convirtió en una distribución de RCC en función de DPM utilizando una curva de calibración de RCC predeterminada (es decir, relación de intensidad de I_{CH_3}/I_{CH_2} frente al contenido de RCC) y la curva de calibración de PM (es decir, peso molecular frente al tiempo de elución) para convertir la relación de intensidad de I_{CH_3}/I_{CH_2} y el tiempo de elución en el contenido de RCC y el peso molecular, respectivamente.

La sílice, de calidad EP10 de cuarzo de Filadelfia, se calcinó en aire seco a 600 °C durante tres horas. La alúmina, de calidad A de W.R. Grace Co., se calcinó en aire seco a 600 °C durante tres horas. El aluminofosfato se preparó mediante coprecipitación como se describe en la patente de Estados Unidos N.º 4.364.855, para contener una relación molar de P/Al de 0,9, 0,6 o 0,2, como se ha indicado, seguido de calcinación en aire seco durante tres horas a 600 °C.

Las alúminas recubiertas de sílice fluorada se prepararon de la siguiente manera. La bohemita se obtuvo de W.R. Grace & Company con la designación "Alúmina A" y con un área de superficie de aproximadamente 300 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 1,3 ml/g y un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrómetros. La alúmina se calcinó primero en aire seco a aproximadamente 600 °C durante aproximadamente 6 horas, se enfrió a temperatura ambiente y después se puso en contacto con tetraetilortosilicato en isopropanol igual al 25 % en peso de SiO₂. Después del secado, la alúmina recubierta de sílice se calcinó a 600 °C durante 3 horas. La alúmina recubierta de sílice fluorada (7 % en peso F) se preparó impregnando la alúmina recubierta de sílice calcinada con una solución de bifluoruro de amonio en metanol, secando y luego calcinando durante 3 horas a 600 °C (a menos que se indique lo contrario) en aire seco. Posteriormente, la alúmina recubierta de sílice fluorada se recogió y almacenó bajo nitrógeno seco y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

Las muestras de alúmina recubiertas de sílice que fueron tratadas con cloruro y fluoruro se fabricaron de la siguiente manera. En primer lugar, la alúmina A se trató con tetraóxido de silicio como se ha descrito anteriormente. Después, este material se calentó en aire seco a 600 °C, donde se trató con vapor de tetracloruro de carbono (0,2 g de CCl₄/g de alúmina), seguido de un tratamiento con vapor de tetrafluoroetano para dar como resultado una carga de F de 7 % en peso F.

Los catalizadores de cromo hexavalente (Ejemplos 35-37) se prepararon impregnando el soporte (sílice, alúmina o alúmina recubierta de sílice) con una solución acuosa de trióxido de cromo para igualar una carga final de cromo del 1 % en peso de Cr. Estos catalizadores se calcinaron luego a la temperatura especificada (600 o 700 °C) en aire seco (una atmósfera oxidante) para mantener el cromo en estado hexavalente.

Los activadores-soportes de alúmina sulfatada se prepararon de la siguiente manera. La bohemita se obtuvo de W.R. Grace & Company con la designación "Alúmina A" y con un área de superficie de aproximadamente 300 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 1,3 ml/g. Este material se obtuvo como un polvo con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrómetros. Este material se impregnó hasta una humedad incipiente con una solución acuosa de sulfato de amonio para igualar aproximadamente 1,5 mmol/g o 3,6 mmol/g de sulfato. Luego, esta mezcla se colocó en una sartén plana y se dejó secar al vacío a aproximadamente 110 °C durante aproximadamente 16 horas. Para calcinar la mezcla en polvo resultante, el material se fluidizó en una corriente de aire seco a unos 400 °C o 600 °C, según se indica, durante 3 horas. Posteriormente, la alúmina sulfatada se recogió y almacenó bajo nitrógeno seco y se utilizó sin exposición a la atmósfera.

Se preparó sílice-alúmina fluorada a partir de un soporte que contenía 13 % en peso de alúmina, un área de superficie de 450 m²/g y un volumen de poro de 1,3 ml/g. Después de la impregnación con una solución acuosa de bifluoruro de amonio que contenga un 7 % en peso de fluoruro, el material se secó y luego se calcinó a 450 °C durante tres horas.

El aluminato de cinc clorado se preparó impregnando la misma alúmina descrita anteriormente con 1,5 mmol/g de acetato de cinc. Después del secado, se calcinó a 600 °C en nitrógeno. Durante la calcinación de 10 g de este soporte, se añadió 1 ml de tetracloruro de carbono y se vaporizó en el nitrógeno. Después, el soporte se recogió en una botella sellada y cubierta con nitrógeno.

Se preparó alúmina de titanio recubierta de sílice fluorada a partir de la misma alúmina que se describió anteriormente. La alúmina A calcinada (600 °C) se suspendió primero en isopropanol seco, al que se añadió suficiente tetraisopropóxido de titanio para dar un 8 % en peso de TiO₂ tras la calcinación. Después, se añadió tetraóxido de silicio para dar un 25 % en peso de SiO₂ tras la calcinación. Se evaporó el disolvente y se calcinó el soporte seco a 500 °C en aire durante 3 horas. Durante la calcinación, se inyectó perfluorohexano en la fuente de aire hasta alcanzar un 7 % en peso de F.

Los materiales de activador-soporte o de soporte de la **Tabla I** Se calcinaron a la temperatura respectiva que figura en la **Tabla I** durante 3 horas, como se ha descrito anteriormente. Después, a temperatura ambiente, cada material de soporte o activador-soporte se impregnó con una solución de tolueno de acetilacetato de cromo (III) (Cr(AcAc)₃) para igualar 2 % en peso de Cr, seguido de calentamiento a 110 °C en N₂ durante 1 hora. El catalizador de cromo soportado resultante se utilizó en experimentos de polimerización realizados en un reactor de acero inoxidable de 2 l. En todas las pruebas se utilizó isobutano (1,2 l). Se añadieron aproximadamente 0,05-0,10 g del catalizador de cromo soportado y 1 mmol de triisobutilaluminio (TIBA) a través de un puerto de carga mientras se ventilaba lentamente el

vapor de isobutano. Se cerró el puerto de carga y se añadió el isobutano. El contenido del reactor se agitó y se calentó a la temperatura de funcionamiento deseada de aproximadamente 100 °C, y luego se introdujo etileno en el reactor. Se alimentó etileno según demanda para mantener una concentración de 1,7 mol/litro (basado en el volumen de isobutano), que fue una presión de reactor de aproximadamente 3,8 MPa (550 psig), durante los 60 minutos que duró la polimerización. El reactor se mantuvo a la temperatura deseada durante todo el proceso mediante un sistema de calentamiento y enfriamiento automatizado. La **Tabla I** resume ciertas propiedades de polímeros y actividades de catalizador relacionadas con los experimentos de polimerización de los Ejemplos 1-9. De manera inesperada, las actividades de catalizador para los Ejemplos 5-7, que utilizaban ciertos soportes activadores de óxido sólido fluorados o sulfatados, fueron un orden de magnitud mayor que las actividades del catalizador utilizando materiales de óxido sólido convencionales (actividad del catalizador en gramos de polietileno por gramo de catalizador de cromo soportado por hora). Adicionalmente, como se muestra en la **Tabla I**, los polímeros producidos tenían pesos moleculares sorprendentemente altos y distribuciones de peso molecular amplias (por ejemplo, HLMI menor a 10, Mw de 400.000 a 800.000 g/mol, Mz de alrededor de 3.000.000 a 3.500.000 g/mol, y Mw/Mn de aproximadamente 65 a aproximadamente 100).

Los materiales de soporte o activador-soporte de la **Tabla II** Se calcinaron a la temperatura respectiva que figura en la **Tabla II** durante 3 horas, como se ha indicado anteriormente. Después, a temperatura ambiente, cada material de soporte o activador-soporte se mezcló en seco con $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ para igualar 2 % en peso de Cr (a menos que se indique lo contrario), seguido de calentamiento a 120-250 °C en N_2 por 1 hora. El catalizador de cromo soportado resultante se utilizó en experimentos de polimerización como se ha descrito anteriormente para los Ejemplos 1-9. La **Tabla II** resume ciertas propiedades de polímeros y actividades de catalizador relacionadas con los experimentos de polimerización de los Ejemplos 10-37. Similar a la **Tabla I** y de forma inesperada, las actividades de catalizador para los Ejemplos 22-34, que utilizaban ciertos activador-soportes, fueron generalmente más altas que las actividades del catalizador utilizando materiales de óxido sólido convencionales (actividad del catalizador en gramos de polietileno por gramo de catalizador de cromo soportado por hora). En particular, las actividades de los Ejemplos 22-27 y 33-34 variaron de aproximadamente 2500 a aproximadamente 7000 g/g/h. De manera análoga a la **Tabla I**, los polímeros en la **Tabla II** también tenían, sorprendentemente, pesos moleculares altos y distribuciones de pesos moleculares amplias.

Los datos del tiempo de relajación de la **Tabla I** y la **Tabla II** demuestran el inesperadamente bajo tiempo de relajación para los polímeros producidos usando sistemas catalizadores basados en activador-soporte/Cr(III). Los tiempos de relajación para los polímeros de los Ejemplos 5-9 generalmente estuvieron en el intervalo de 50 a 80 segundos, y los tiempos de relajación para los polímeros de los Ejemplos 22 a 28 y 31 a 34 generalmente estuvieron en el intervalo de 30 a 85 segundos. En cambio, los polímeros de los Ejemplos 35-37, producidos utilizando sistemas catalizadores de cromo (VI), tuvieron tiempos de relajación en el intervalo de 135-300 segundos.

Con respecto a la **Figura 1**, la alúmina recubierta de sílice fluorada, descrita anteriormente en la **Tabla I** y **Tabla II**, se mezcló en seco con $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ como se describió anteriormente (2 % en peso de Cr) y luego se calcinó a varias temperaturas entre 150 °C y 600 °C en nitrógeno, monóxido de carbono o hidrógeno. La **FIGURA 1** ilustra la actividad catalizadora obtenida a partir de estos catalizadores en experimentos de polimerización como se describió anteriormente para los Ejemplos 1-9 (100 °C y 3,8 MPa (550 psig)). En general, las temperaturas máximas en el intervalo de 200-400 °C dieron como resultado la mayor actividad del catalizador. Las actividades del catalizador enumeradas se expresan en gramos de polietileno por gramo de catalizador de cromo soportado por hora.

La **FIGURA 2** ilustra una distribución de peso molecular típica (cantidad de polímero versus el logaritmo del peso molecular) de un polímero producido utilizando los sistemas catalizadores descritos en el presente documento (etiquetado Cr(+3), ejemplo 5 con alúmina recubierta de sílice fluorada). Se compara con tres polímeros basados en cromo disponibles comercialmente. El polímero con el pico estrecho (polímero A) tenía un índice de fusión nominal de 0,35 y una densidad de 0,955, y se fabricó con catalizador de Cr(VI)/sílice calcinado a 780 °C. Las otras dos curvas muestran catalizadores de Cr(VI) que producen una DPM muy amplia. La curva DPM denominada Polímero C era para un polímero que tenía un HLMI nominal de 4 y una densidad de 0,949, que se realizó en condiciones similares (100 °C, 3,8 MPa (550 psig)) utilizando un catalizador de Cr(VI)/aluminofosfato según la patente de EE. UU. N.º 6.525.148. La curva DPM denominada Polímero B fue para un polímero con una densidad nominal de 0,947 y HLMI de 10, que se fabricó con Cr(VI)/sílice-titania. Por lo tanto, la **Figura 2** demuestra los polímeros de alto peso molecular y amplia distribución producidos de acuerdo con la presente invención.

La **Figura 3** ilustra que los polímeros de alto peso molecular y amplia distribución descritos en el presente documento se pueden producir utilizando diferentes soportes activadores, y el soporte puede influir en la DPM. Se utilizaron tres activadores-soportes: alúmina recubierta de sílice fluorada, sílice-alúmina fluorada y alúmina sulfatada. En cada caso, el soporte se impregnó con una solución de tolueno de $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ como se describió anteriormente, y se calentó en nitrógeno a 250 °C. Las condiciones de polimerización fueron las descritas anteriormente para los Ejemplos 1-9 (100 °C, 3,8 MPa (550 psig), 1 mmol de TIBA, etc.).

La **Figura 4** ilustra que los polímeros de alto peso molecular y amplia distribución descritos en el presente documento se pueden producir utilizando catalizadores soportados expuestos a diferentes atmósferas no oxidantes: N_2 y CO . Estos catalizadores se prepararon mezclando en seco $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ con alúmina recubierta de sílice fluorada hasta un

2 % en peso de Cr, después calentando el catalizador en N₂ o CO a 450 °C durante 1 hora. Las condiciones de polimerización fueron las descritas anteriormente para los Ejemplos 1-9.

La **Figura 5** ilustra el impacto de la temperatura máxima de tratamiento utilizada para preparar el catalizador soportado en el peso molecular promedio en peso (Mw). El sistema catalizador del Ejemplo 25 se trató en una atmósfera de N₂ o CO a diversas temperaturas, y las condiciones de polimerización fueron las descritas anteriormente para los Ejemplos 1-9. Sorprendentemente, el Mw aumentó con el aumento de la temperatura, lo cual es opuesto al comportamiento de los catalizadores de Cr(VI) (véase McDaniel, *Advances in Catalysis*, 2010, Capítulo 3.). También inesperadamente, el tratamiento con nitrógeno dio como resultado pesos moleculares más altos que el tratamiento con monóxido de carbono, a cada temperatura ensayada.

La **Figura 6** ilustra el impacto de la temperatura máxima de tratamiento en N₂ sobre la distribución del peso molecular. El sistema catalizador del Ejemplo 25 se trató en una atmósfera de N₂ a varias temperaturas máximas de sublimación y las condiciones de polimerización fueron las descritas anteriormente para los Ejemplos 1-9. Curiosamente, la DPM no se vio afectada en gran medida por la temperatura del tratamiento, aunque parecía haber un ligero cambio en el peso molecular con el aumento de la temperatura.

La **Figura 7** presenta un "gráfico Amett", en donde el logaritmo de la viscosidad de corte cero se representa frente al logaritmo del peso molecular promedio en peso. Cuando cada punto se compara con las líneas de la cuadrícula de Janzen-Colby, se puede determinar el número promedio de ramificaciones de cadena larga (RCL) en el polímero. La **Figura 7** muestra los niveles inesperadamente bajos de RCL en los polímeros producidos utilizando alúmina recubierta de sílice fluorada (M), sílice-alúmina fluorada (F), alúmina sulfatada (S) y aluminato de cinc clorado (Cl), en comparación con el contenido de RCL de los polímeros basados en Cr(VI) disponibles comercialmente.

La **Figura 8** es otro gráfico de Amett que ilustra cómo el contenido de RCL se ve influenciado por la temperatura de tratamiento y la carga de Cr en el catalizador. El sistema catalizador del Ejemplo 25 se modificó con diferentes cargas de cromo y se trató en un N₂ atmósfera a temperaturas de sublimación máximas de 110 °C o 250 °C, y las condiciones de polimerización fueron las descritas anteriormente para los Ejemplos 1-9. De manera inesperada, la temperatura de tratamiento más baja resultó en un contenido de RCL ligeramente menor y, a medida que disminuyó la carga de Cr, el contenido de RCL en general aumentó. Este comportamiento es opuesto al de los catalizadores de Cr(VI) (véase McDaniel, *Advances in Catalysis*, 2010, Capítulo 3). De nuevo, los polímeros producidos utilizando compuestos de cromo (III) tenían niveles inesperadamente bajos de RCL en comparación con los sistemas catalizadores de Cr(VI) estándar.

La **Figura 9** ilustra el sorprendente impacto de la adición de hidrógeno durante la polimerización en las distribuciones de peso molecular de los polímeros descritos en el presente documento, que se produjeron utilizando el sistema catalizador del Ejemplo 25 en condiciones de polimerización como las descritas anteriormente para los Ejemplos 1-9, con excepción de la adición de hidrógeno. Resultados adicionales utilizando el mismo sistema catalizador de cromo (III) se tabulan en la **Tabla III** y se compararon con polímeros fabricados con un catalizador patrón de Cr(VI)/sílice. Tanto la **Figura 9** como la **Tabla III** demuestran la inesperada sensibilidad al hidrógeno de los sistemas catalizadores basados en cromo (III). En la **Tabla III**, hay un aumento dramático en el índice de fusión a medida que se añade hidrógeno al reactor. Esta es una característica inesperada y muy importante, porque permite producir prácticamente cualquier índice de fusión objetivo, lo cual no siempre es posible con los sistemas catalizadores de Cr(VI). En la **Figura 9**, la adición de hidrógeno tiene un cambio espectacular en la distribución del peso molecular. En cambio, los sistemas catalizadores de Cr(VI) tienen muy poca sensibilidad al hidrógeno, como regulador del peso molecular. El catalizador de Cr(VI)/sílice en la **Tabla III** se activó a 800 °C y las condiciones de polimerización fueron las descritas anteriormente para los Ejemplos 1-9, excepto la adición de hidrógeno. El índice de fusión de los polímeros producidos con Cr(VI) no se vio afectado en gran medida por la adición de hidrógeno. En resumen, el índice de fusión y la distribución del peso molecular de los polímeros producidos utilizando sistemas catalizadores de Cr(III) fueron significativamente, e inesperadamente, afectado por la adición de hidrógeno, lo que puede ser una característica muy útil para la producción comercial de polietileno.

Se pueden utilizar cocatalizadores distintos de TIBA de acuerdo con aspectos de la presente invención. La **Figura 10** ilustra el impacto del tipo de cocatalizador en la distribución del peso molecular de los polímeros producidos utilizando trimetilaluminio, trietilaluminio o cocatalizador de triisobutilaluminio. Se utilizó el sistema catalizador del Ejemplo 25, así como las condiciones de polimerización descritas anteriormente para los Ejemplos 1-9, con excepción del tipo de cocatalizador (se utilizó 1 mmol). La **Figura 10** demuestra que la elección del cocatalizador no afecta significativamente a la DPM.

La **Figura 11** muestra que, inesperadamente, los catalizadores de la presente invención pueden tolerar altos niveles de co-catalizadores de alquilaluminio. Mientras que los sistemas catalizadores de Cr(VI) pueden perder la mayor parte de su actividad cuando se tratan con más de 10 ppm (0,05 mmol/l) de trietilaluminio (véase McDaniel, *Advances in Catalysis*, 2010, Capítulo 3), los catalizadores de la presente invención pueden tolerar concentraciones de co-catalizador de hasta 2 mmol/l y superiores. Por lo tanto, estos catalizadores se pueden utilizar en combinación con otros tipos de catalizadores que pueden requerir altas concentraciones de cocatalizadores, por ejemplo, metallocenos, catalizadores de Ziegler, etc. Se utilizó el sistema catalizador del Ejemplo 25, así como las condiciones de

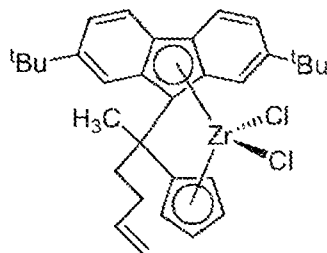
polimerización descritas anteriormente para los Ejemplos 1-9, con excepción de la cantidad de cocatalizador TIBA utilizado (en mmol por litro de isobutano).

5 La **Figura 12** muestra las distribuciones de pesos moleculares de algunos de los polímeros cuya actividad catalizadora se presenta en la **Figura 11**. Es decir, la **Figura 12** muestra el efecto de la carga de co-catalizador sobre la distribución del peso molecular de los polímeros producidos utilizando el sistema catalizador del Ejemplo 25 y las condiciones de polimerización descritas anteriormente para los Ejemplos 1-9, con la excepción de la cantidad de cocatalizador por litro de isobutano. En general, la cantidad de cocatalizador no afectó significativamente a la DPM.

10 Los compuestos de cromo (III) distintos de $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ puede utilizarse de acuerdo con aspectos de la presente invención, por ejemplo, se pueden utilizar otros compuestos de carboxilato de Cr(III) adecuados. De una manera similar al ejemplo 25, se produjeron sistemas catalizadores con naftenato de cromo (III) y 2-etilhexanoato de cromo (III), y se llevaron a cabo experimentos de polimerización como se describió anteriormente para los Ejemplos 1-9. La **Figura 13** ilustra la DPM de los polímeros obtenidos utilizando estos compuestos de cromo (III); la selección del compuesto Cr(III) no afectó significativamente a la DPM. Por consiguiente, los resultados inesperados descritos en el presente documento parecen generalmente aplicables a otros compuestos de cromo (III), por ejemplo, carboxilatos, dionatos, etc.

20 Los polímeros producidos en los ejemplos anteriores fueron homopolímeros de etileno, lo que significa que no se añadió comonómero (1-hexeno, 1-buteno, 1-octeno, etc.) al reactor durante la polimerización. A pesar de esto, la densidad del polímero se redujo un poco, lo que indica que es posible que se hayan generado olefinas y se hayan incorporado a los polímeros como ramificaciones. No obstante, los catalizadores de la presente invención también se pueden utilizar para producir copolímeros de cualquier densidad deseada. En un experimento similar al del Ejemplo 25, el mismo activador-soporte (alúmina recubierta de sílice fluorada) se mezcló en seco con $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ para igualar 2 % en peso de Cr, luego se calentó en nitrógeno a 250 °C durante 1 hora. Luego, este catalizador de cromo soportado se probó en condiciones de reacción ligeramente diferentes: una temperatura de reacción de 95 °C, con 30 ml de 1-hexeno añadido al reactor. El copolímero resultante tenía una densidad de 0,936 g/ml, en lugar de la densidad nominal de 0,95 para el homopolímero. El copolímero se analizó como se describe en el presente documento para determinar dónde se incorporaron las ramas dentro de la DPM. La **Figura 14** ilustra que las RCC se incorporaron más en las porciones de menor peso molecular del copolímero, lo cual es típico de los copolímeros producidos utilizando catalizadores comerciales de Cr(VI). Por lo tanto, los copolímeros de la presente invención pueden tener una distribución de comonómeros convencional, similar a la de los copolímeros comerciales basados en Cr(VI).

35 Debido a que los catalizadores de cromo (III) de la presente invención pueden tolerar altos niveles de cocatalizador, a diferencia de los catalizadores típicos de Cr(VI), los catalizadores de cromo (III) se pueden utilizar con otros catalizadores para producir una DPM de dos componentes, a menudo una DPM bimodal. En una serie de experimentos, un catalizador patrón de Cr(III) de la presente invención (es decir, alúmina recubierta de sílice fluorada mezclada en seco con $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$, y luego se calentó en nitrógeno a 250 °C durante 1 hora) en combinación con un compuesto de metalloceno. El compuesto de metalloceno puede ser activado por el mismo activador-soporte (en ausencia de MAO u otros activadores). El compuesto de metalloceno utilizado se muestra a continuación:



45 El catalizador soportado de la presente invención se cargó en el reactor con 1 mmol de cocatalizador TIBA y una pequeña cantidad de una solución que contenía el compuesto de metalloceno. El activador-soporte activó ambos metales, el Cr en el soporte y el Zr en el metalloceno, para producir una DPM de doble componente. Se varió la cantidad de metalloceno añadido al reactor para producir un intervalo de relaciones molares Zr:Cr. La **Figura 15** demuestra que se puede producir un intervalo de DPM dependiendo de la relación molar Zr:Cr añadida al reactor, produciendo así una amplia gama de diferentes tipos de polímeros. Este sistema de catalizador dual y polímero de componente dual
50 no son posibles utilizando sistemas de catalizador Cr(VI) estándar.

Tabla I. Ejemplos 1-9

Ejemplo	Soporte	Calc. Temp.	Actividad gPE/g/h	HLMi (g/10 min)	Densidad g/ml	M _k kg/mol	M _w kg/mol	M _z kg/mol	M _w /M _n	Tiempo de relajación (s)
1	Silice (EP10)	600 °C	56	1,5	0,9505	8,83	637	3139	72,1	52
2*	Alumina (Grace A)	600 °C	103	1,2	0,9512	9,52	653	3205	68,6	28
3	Aluminofosfato (P/Al 0,9)	600 °C	150	9,4	0,9612	5,56	468	3086	84,2	98
4	Alumina recubierta de Si	600 °C	141	0,5	0,9515	9,55	801	3427	83,9	58
5	Alumina recubierta de F-Si	600 °C	2167	0,4	0,9472	10,15	770	3116	75,9	70
6	F-Silice-alumina	500 °C	1270	5,3	0,9531	5,13	494	3229	96,3	54
7	SO ₄ /Alumina, 1,5 mmol de SO ₄ /g	600 °C	2083	0,9	0,9506	7,88	734	3449	93,1	81
8	SO ₄ /Alumina, 3,6 mmol de SO ₄ /g	400 °C	276	1,5	0,9538	9,26	739	2881	79,8	73
9	Cl-Zn/alumina	600 °C	43	1,1	0,9565	9,54	796	3177	83,4	70

* = Ejemplo de referencia

Tabla II. Ejemplos 10-37

Ejemplo	Soporte	Calc. Temp.	CrAcAc N2 a	Actividad gPE/g/h	HLMi (g/10 min)	Densidad g/ml	M _n kg/mol	M _w kg/mol	M _z kg/mol	M _w /M _n	Tiempo de relajación (s)
10*	Silice	600 °C	250 °C	120	ND	ND	ND	ND	ND	ND	102
11*	Alumina	600 °C	250 °C	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12*	Alumina	600 °C	250 °C	55	0,064	0,9523	6,7	1136	3988	170	28
13*	Alumina	600 °C	250 °C	69	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
14*	Alumina	600 °C	250 °C	48	0	0,9506	10,7	1466	4537	137	ND
15*	Aluminofosfato (P/Al 0,9)	600 °C	250 °C	240	13,1	0,9570	2,8	352	2246	126	70
16	Aluminofosfato (P/Al 0,6) w F	600 °C	250 °C	563	6,21	0,9546	3,8	412	2573	109	61
17	Aluminofosfato (P/Al 0,2)	600 °C	250 °C	157	0,596	0,9536	6,3	658	3137	105	71

(continuación)

Ejemplo	Soporte	Calc. Temp.	CrAcAc N2 a	Actividad gPE/g/h	HLMI (g/10 min)	Densidad g/ml	M _N kg/mol	M _w kg/mol	M _z kg/mol	Mw/Mn	Tiempo de relajación (s)
18	Alúmina recubierta de Si	400 °C	250 °C	204	0	0,9465	9,7	906	3047	93,7	48
19*	Alúmina recubierta de Si	600 °C	250 °C	646	0,004	0,9444	16,4	856	2875	52,1	45
20*	Alúmina recubierta de Si	800 °C	250 °C	1437	0	ND	ND	ND	ND	ND	48
21*	Alúmina recubierta de Si	800 °C	250 °C	1184	0,021	0,9459	12,6	725	2668	57,8	61
22*	Alúmina recubierta de F-Si	600 °C	150 °C	2935	0,273	0,9466	20,4	675	2516	33,0	80
23*	Alúmina recubierta de F-Si	600 °C	250 °C	4496	0,028	0,9478	14,3	652	2465	45,6	62
24*	Alúmina recubierta de F-Si	600 °C	0,5 % de Cr, 250 °C	2680	0,060	0,9503	19,9	597	2212	29,9	85
25*	Alúmina recubierta de F-Si	600 °C	250 °C	5205	0,075	0,9495	13,1	699	3049	53,3	65
26*	Alúmina recubierta de F-Si	600 °C	250 °C	3303	0,052	0,9484	10,2	701	2952	68,7	65
27*	Alúmina recubierta de F-Si	600 °C	250 °C	3174	0,117	ND	ND	ND	ND	ND	44
28*	SO ₂ /Alúmina 1,6 mmol de SO ₄ /g	600 °C	150 °C	541	0,258	0,9504	19,4	787	2918	40,6	60
29*	SO ₂ /Alúmina 1,6 mmol de SO ₄ /g	600 °C	250 °C	1072	0,404	0,9517	8,5	662	3136	78,0	125
30*	SO ₂ /Alúmina 1,6 mmol de SO ₄ /g	600 °C	250 °C	1126	0,393	0,9526	6,7	692	3242	103	119
31	Alúmina-Ti recubierta de F-Si	600 °C	250 °C	2466	0,085	0,9477	5,3	664	2524	125	68
* = Ejemplo de referencia											
32	F-Silice-alúmina	500 °C	250 °C	1220	5,556	0,9529	5,3	427	2617	81,1	29
33	Alúmina recubierta de Cl-F-Si	600 °C	120 °C	5365	0,007	0,9492	5,74	725	2781	126,3	57
34	Alúmina recubierta de Cl-F-Si	600 °C	120 °C	6734	0,09	ND	5,66	750	2888	132,5	44
35*	Cr/silice - Cr(VI)	700 °C	ND, Aire	2166	4,31	0,9632	11,1	272	1638	24,6	138

(continuación)

Ejemplo	Soporte	Calc. Temp.	CrAcAc N2 a	Actividad gPE/g/h	HLMI (g/10 min)	Densidad g/ml	M _K kg/mol	M _w kg/mol	M _z kg/mol	M _w /M _n	Tiempo de relajación (s)
36*	Cr/Alúmina - Cr(VI)	600 °C	ND, Aire	372	13,8	0,9621	6,92	357	3425	51,6	146
37*	Alúmina recubierta de Cr/Si - Cr(VI)	600 °C	ND, Aire	511	0,90	0,9592	18,3	511	3194	27,8	291

* = Ejemplo de referencia

Tabla III. Impacto de la adición de hidrógeno

Catalizador soportado	% molar H₂ (basado en etileno)	Índice de fusión (IF, g/10 min)
Cr(VI)/Sílice, 800 °C	0	0,55
	0,2	0,72
	0,5	0,98
	1,0	1,15
Cr(AcAc) ₃ sobre alúmina recubierta de F-Si	0	0
	0,41	2,3
	0,82	18,5

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de etileno que tiene:
- 5 un Mw en un intervalo de 400.000 a 900.000 g/mol;
 una relación de Mw/Mn en un intervalo de 70 a 200;
 un Mz en un intervalo de 1.000.000 a 3.500.000 g/mol
 y
 10 un tiempo de relajación inferior o igual a 100 segundos, M_w , M_n , M_z y el midiéndose tiempo de relajación según se define en la descripción.
2. El polímero de etileno de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno tiene:
- 15 una relación de Mw/Mn en un intervalo de 70 a 150; y
 menor o igual a 0,001 RCL por cada 1000 átomos de carbono totales, midiéndose la RCL según se define en la descripción.
3. El polímero de etileno de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el polímero de etileno tiene un Mn en un intervalo de 4.000 a 15.000 g/mol.
- 20 4. El polímero de etileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno o un copolímero de etileno/1-octeno.
5. El polímero de etileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polímero de etileno tiene:
- 25 una relación de Mz/Mw en un intervalo de 2 a 6; y
 un HLMI menor o igual a 5 g/10 min, determinándose el HLMI de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21.600 gramos.
- 30 6. El polímero de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene un HLMI menor o igual a 1 g/10 min.
7. El polímero de etileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde:
 la relación Mw/Mn está en un intervalo de 70 a 150.
- 35 8. El polímero de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el tiempo de relajación está en un intervalo de 20 a 85 segundos.
9. El polímero de etileno de la reivindicación 1, en donde:
 el tiempo de relajación está en un intervalo de 20 a 100 segundos.
- 40 10. El polímero de etileno de la reivindicación 1 que tiene:
- 45 un Mw en un intervalo de 400.000 a 900.000 g/mol;
 una relación de Mw/Mn en un intervalo de 70 a 200;
 una relación de Mz/Mw en un intervalo de 2 a 6;
 un HLMI menor o igual a 5 g/10 min; y
 un tiempo de relajación inferior o igual a 100 segundos; y
 un Mz en un intervalo de 1.000.000 a 3.500.000 g/mol.
- 50 11. El polímero de etileno de la reivindicación 10, en donde el polímero de etileno comprende un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno o un copolímero de etileno/1-octeno.
12. El polímero de etileno de la reivindicación 11, en donde:
 el tiempo de relajación está en un intervalo de 20 a 85 segundos.
- 55 13. El polímero de etileno de la reivindicación 11, en donde el polímero de etileno además se **caracteriza por**: un Mn en un intervalo de 4.000 a 15.000 g/mol; o menor o igual a 0,002 RCL por 1000 átomos de carbono totales.
- 60 14. El polímero de etileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el polímero de etileno tiene un Mz de 2.000.000 a 3.500.000 g/mol o en donde el polímero de etileno tiene un índice de fusión inferior o igual a 100, inferior a o igual a 10, inferior a o igual a 5, inferior o igual a 1 g/10 min.
- 65 15. Un artículo de fabricación que comprende el polímero de etileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

FIG. 1

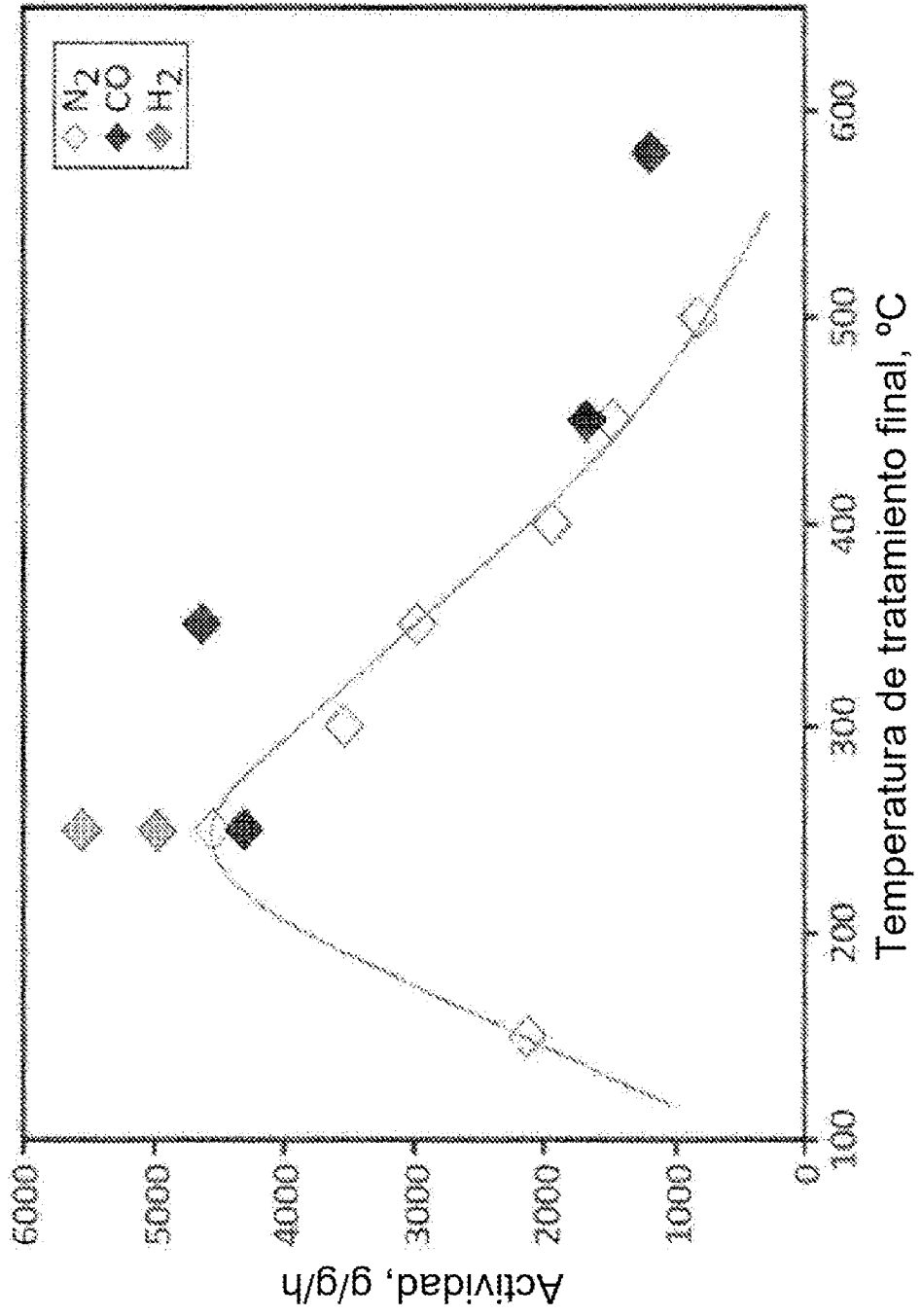


FIG. 2

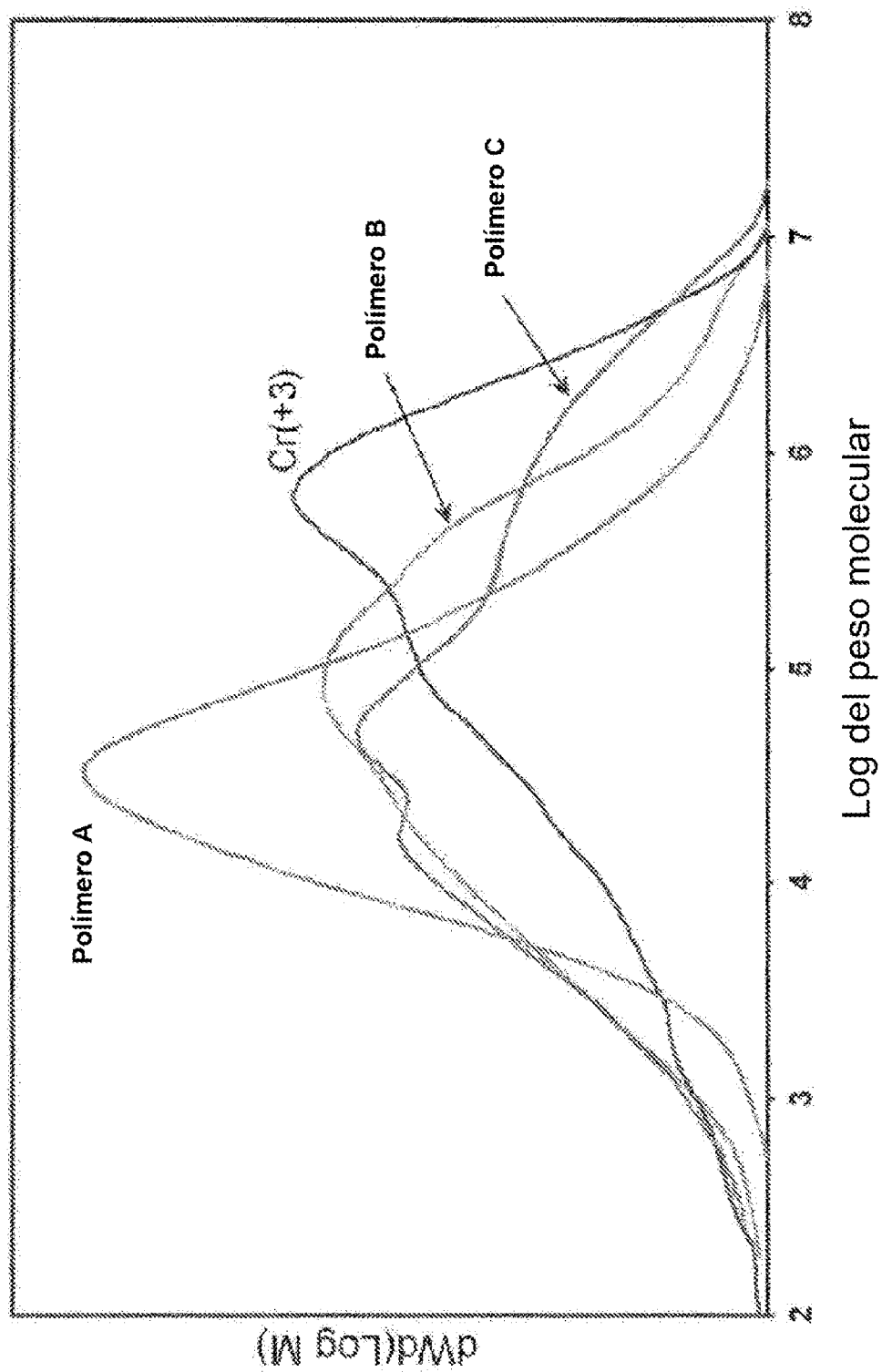


FIG. 3

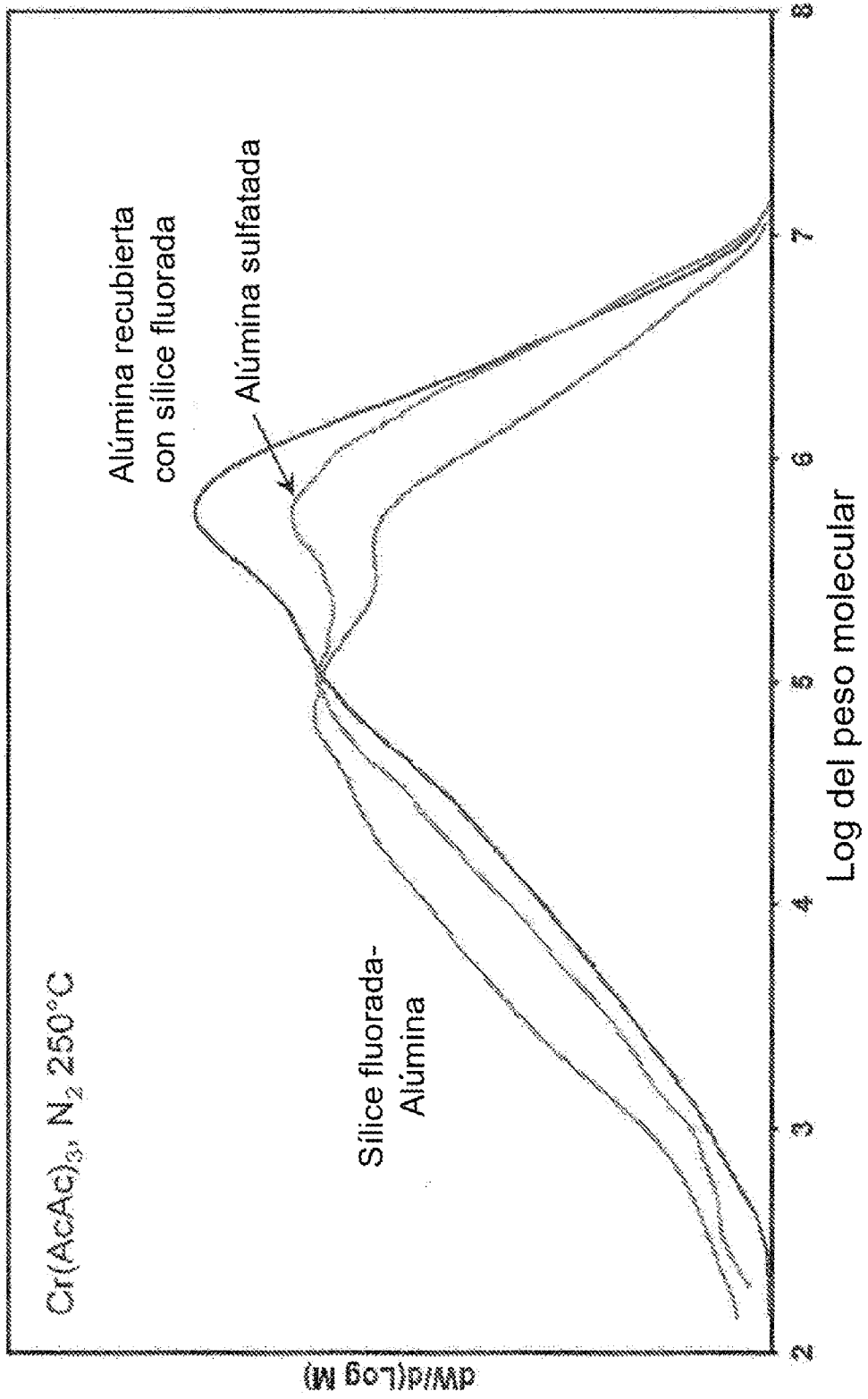


FIG. 4

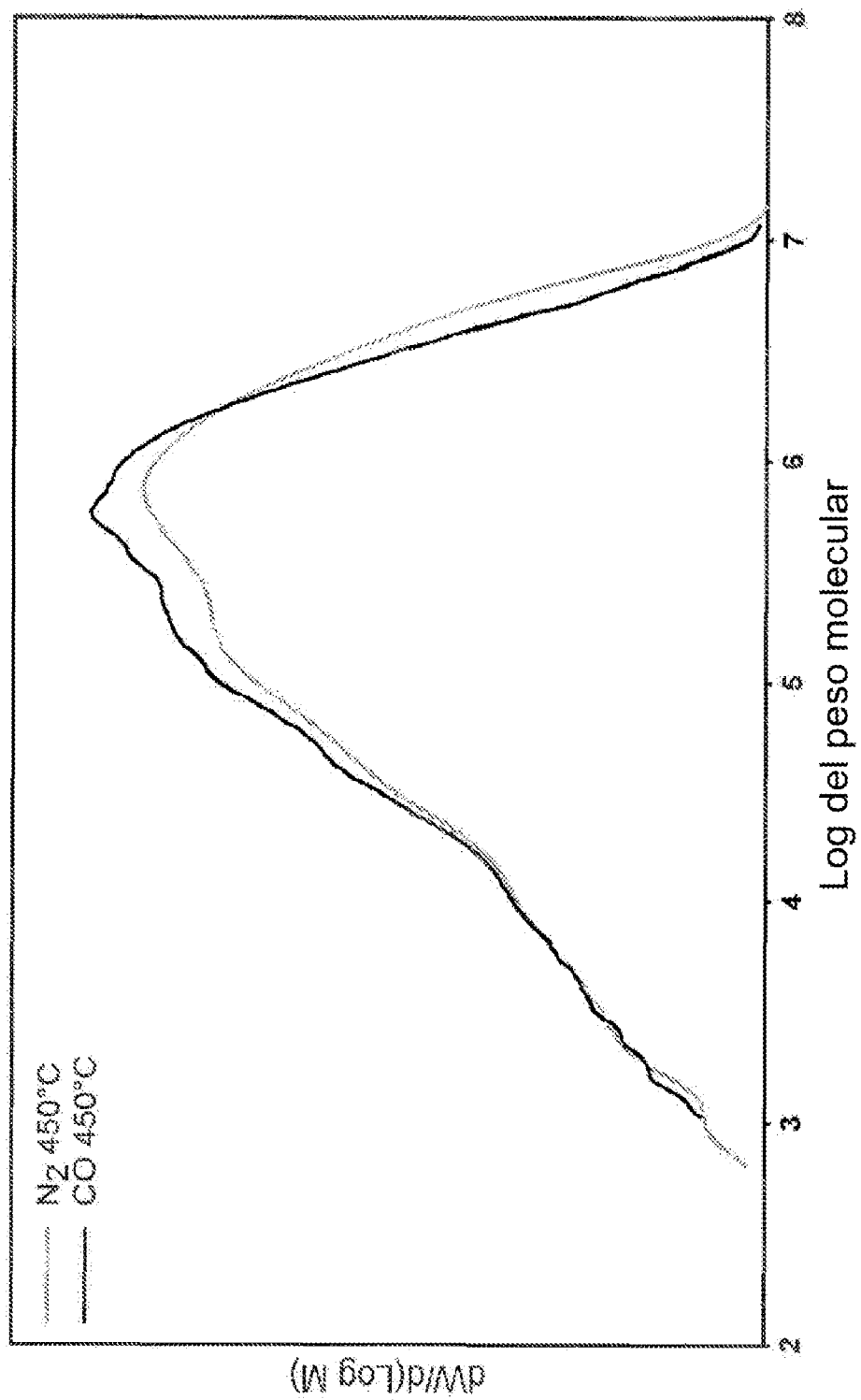


FIG. 5

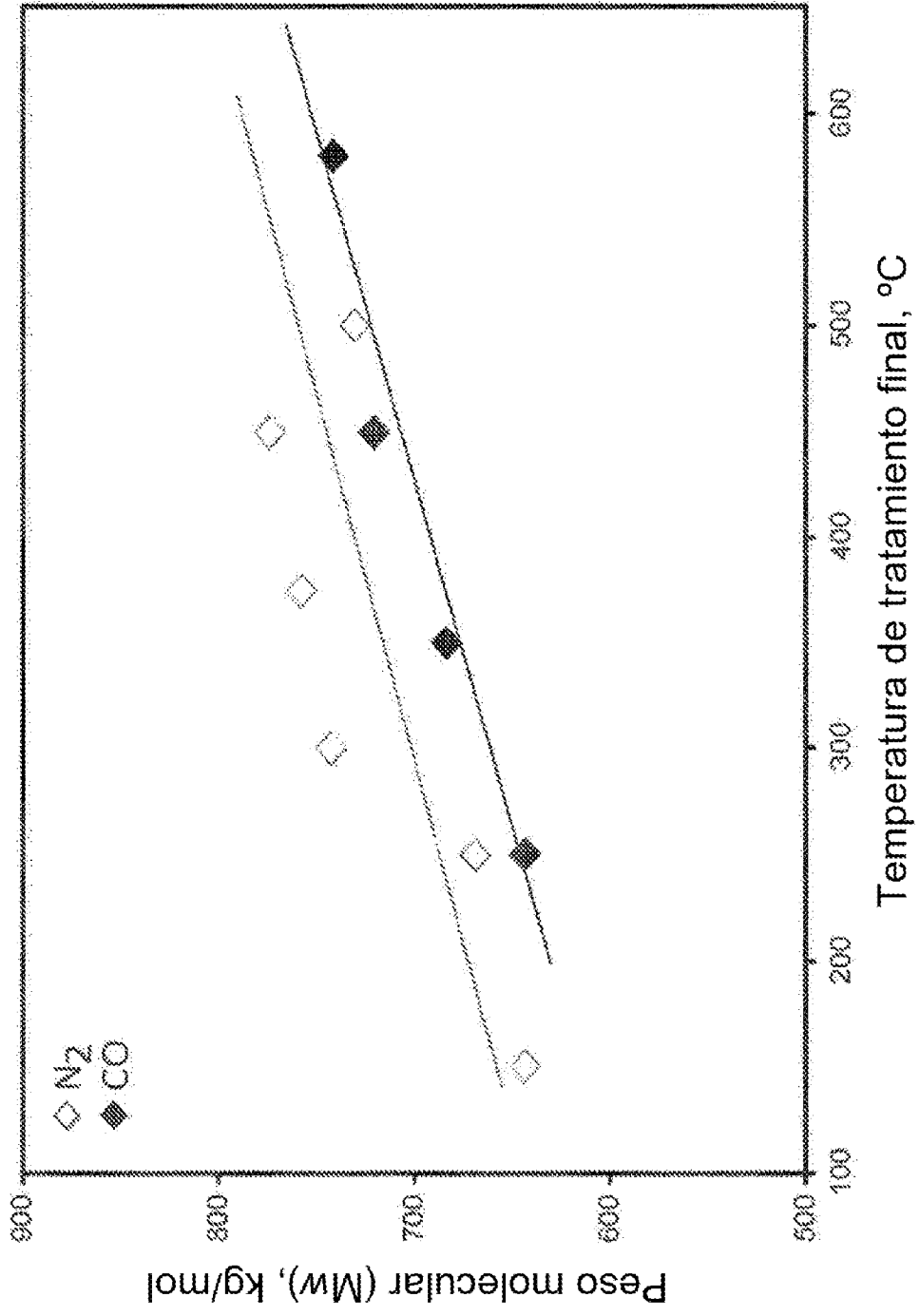


FIG. 6

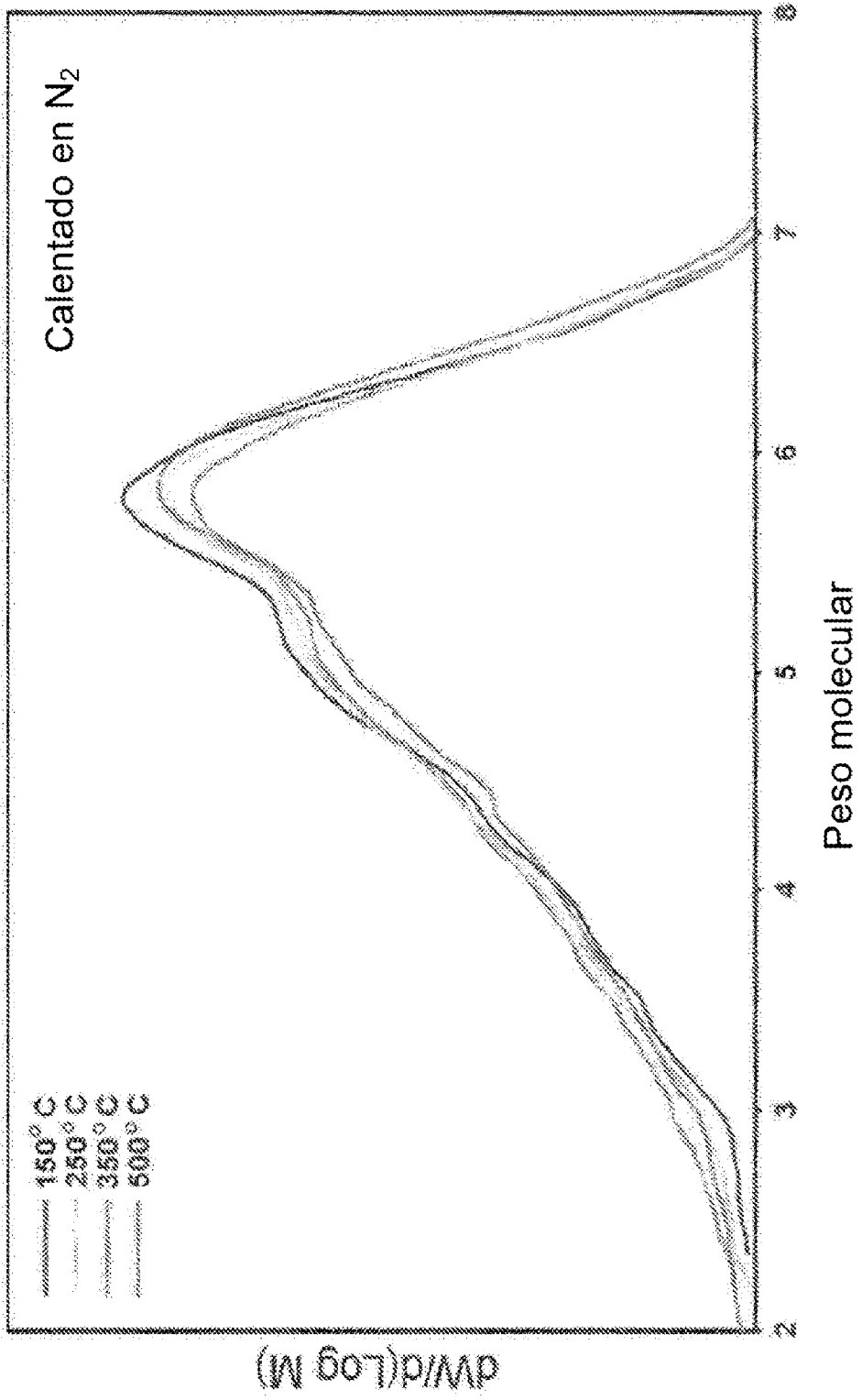


FIG. 7

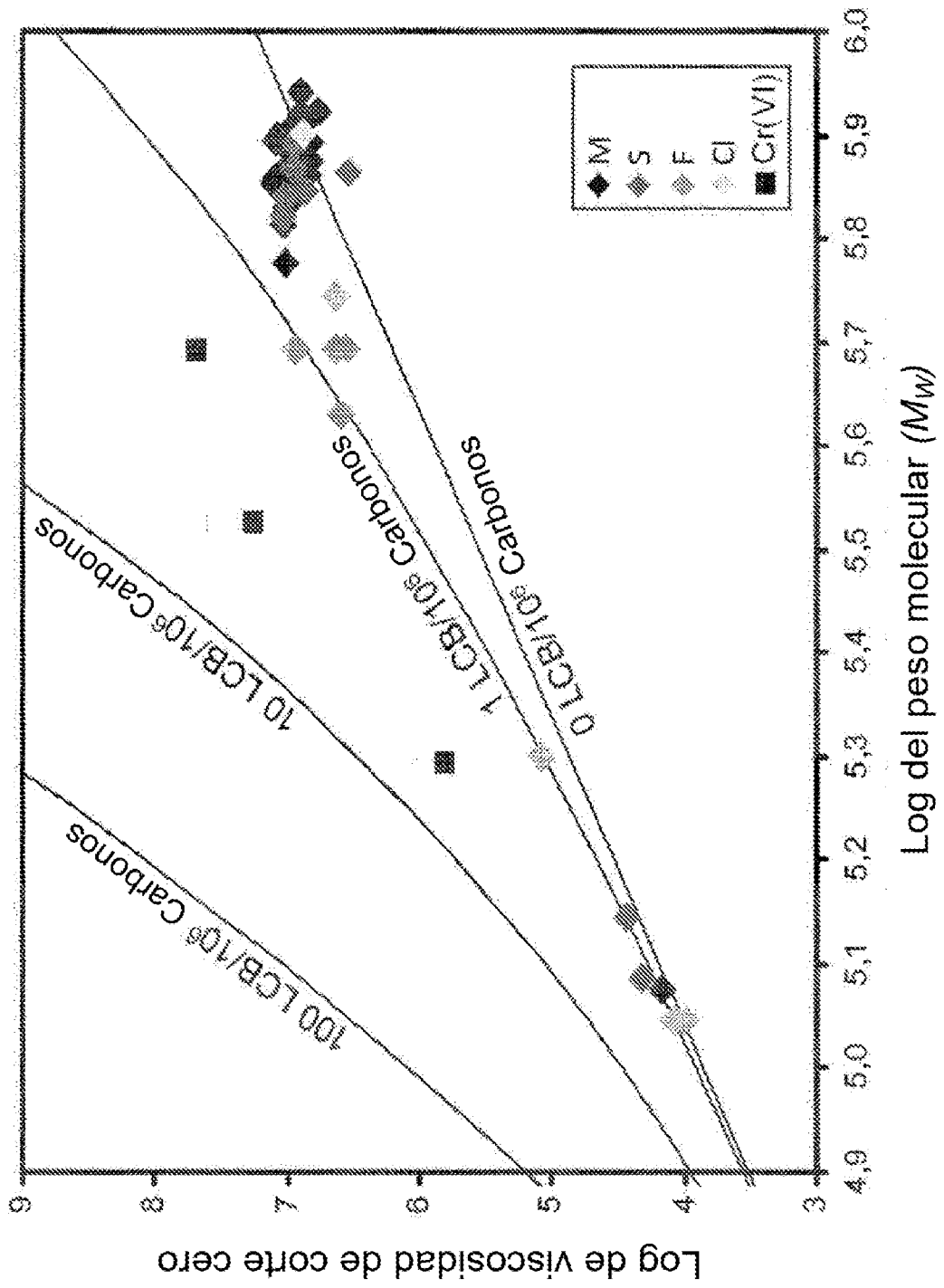


FIG. 8

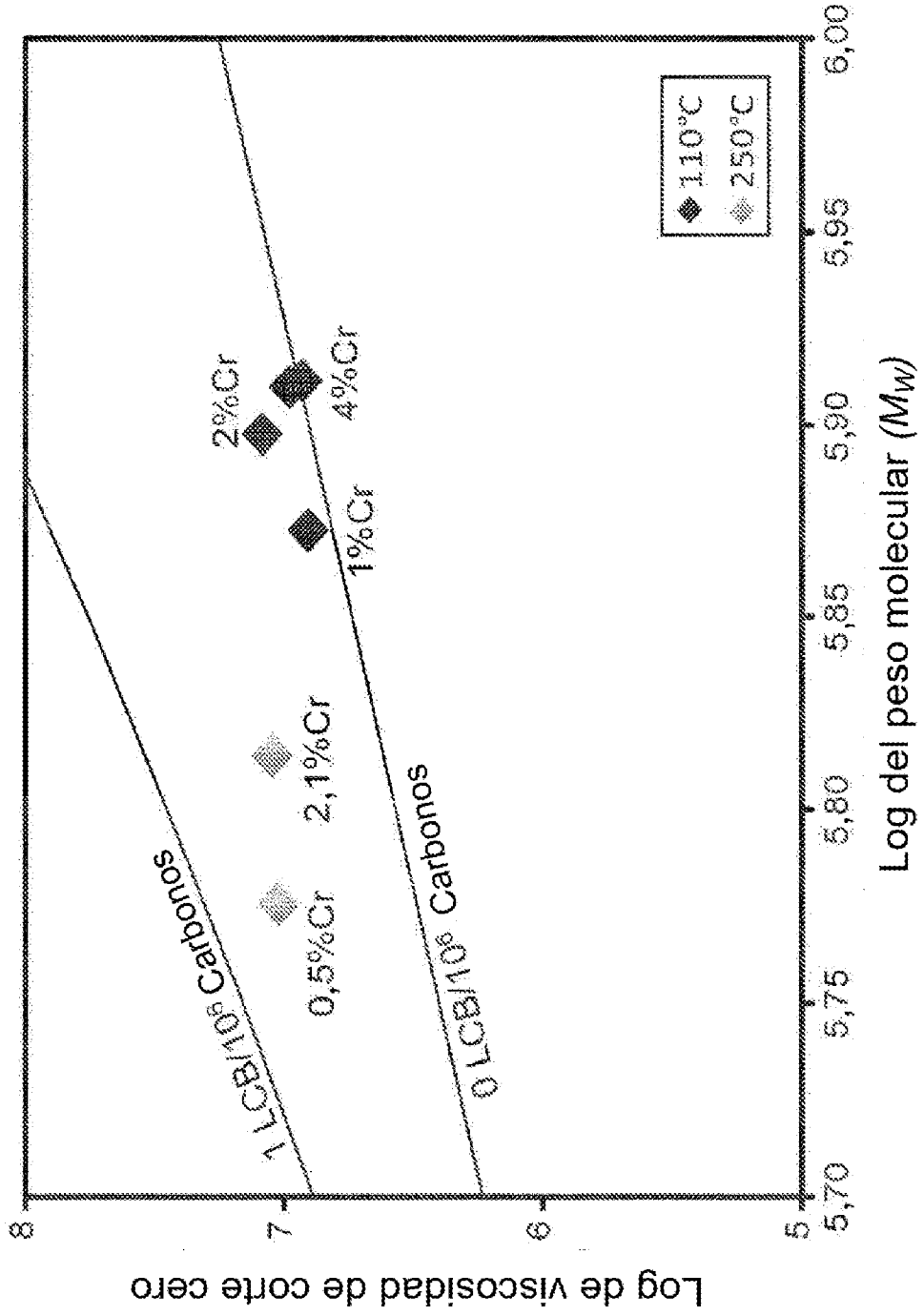


FIG. 9

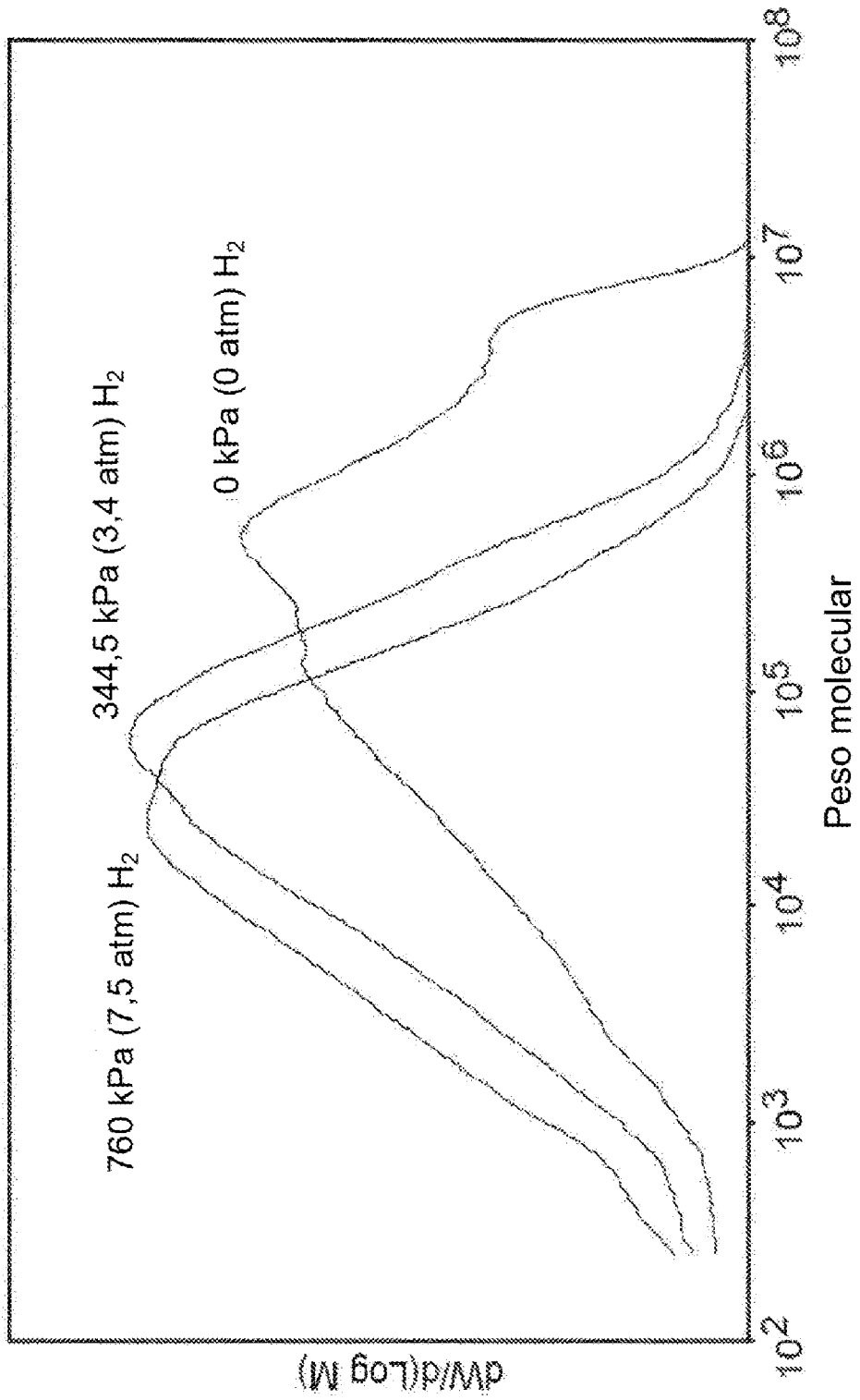


FIG. 10

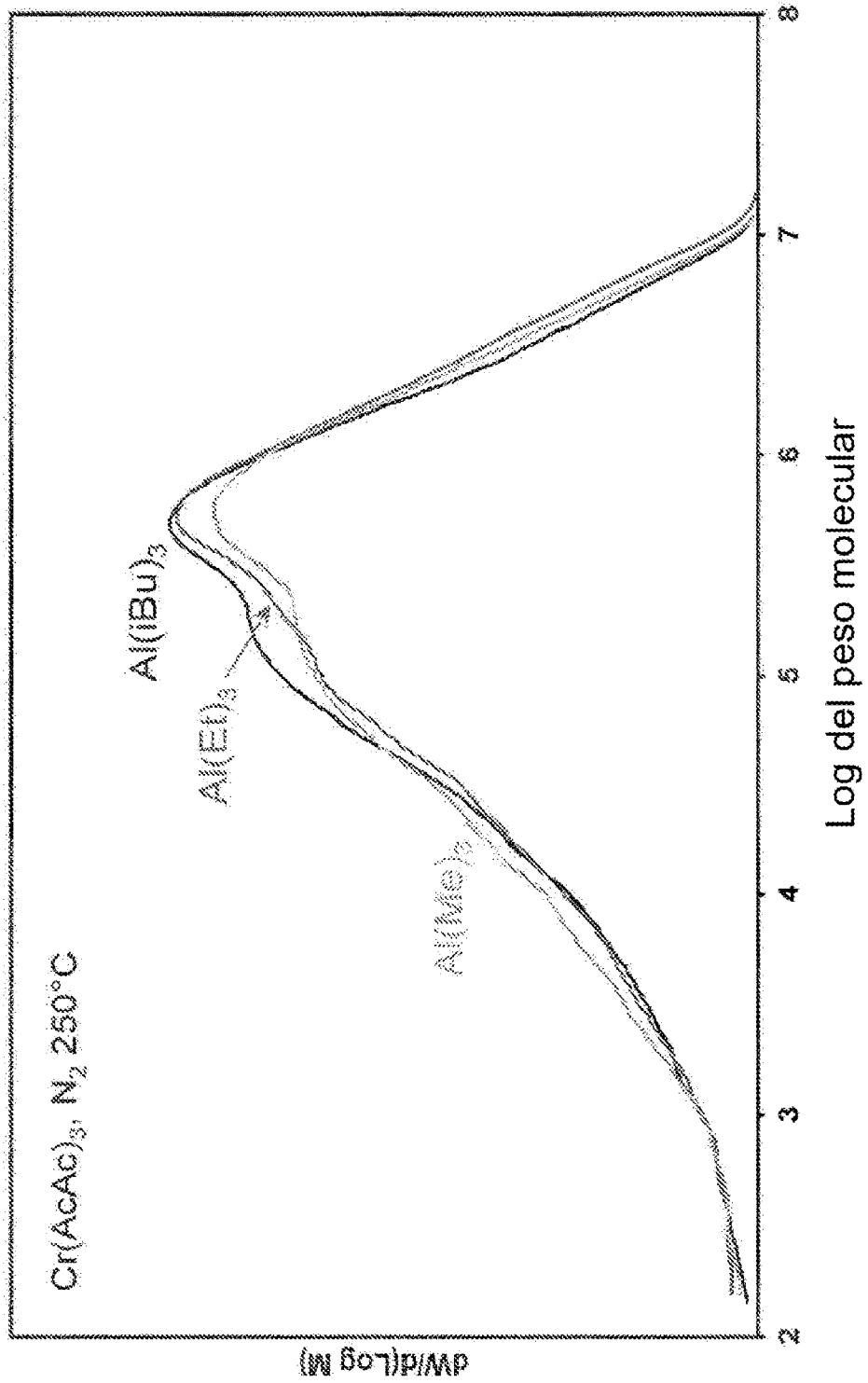


FIG. 11

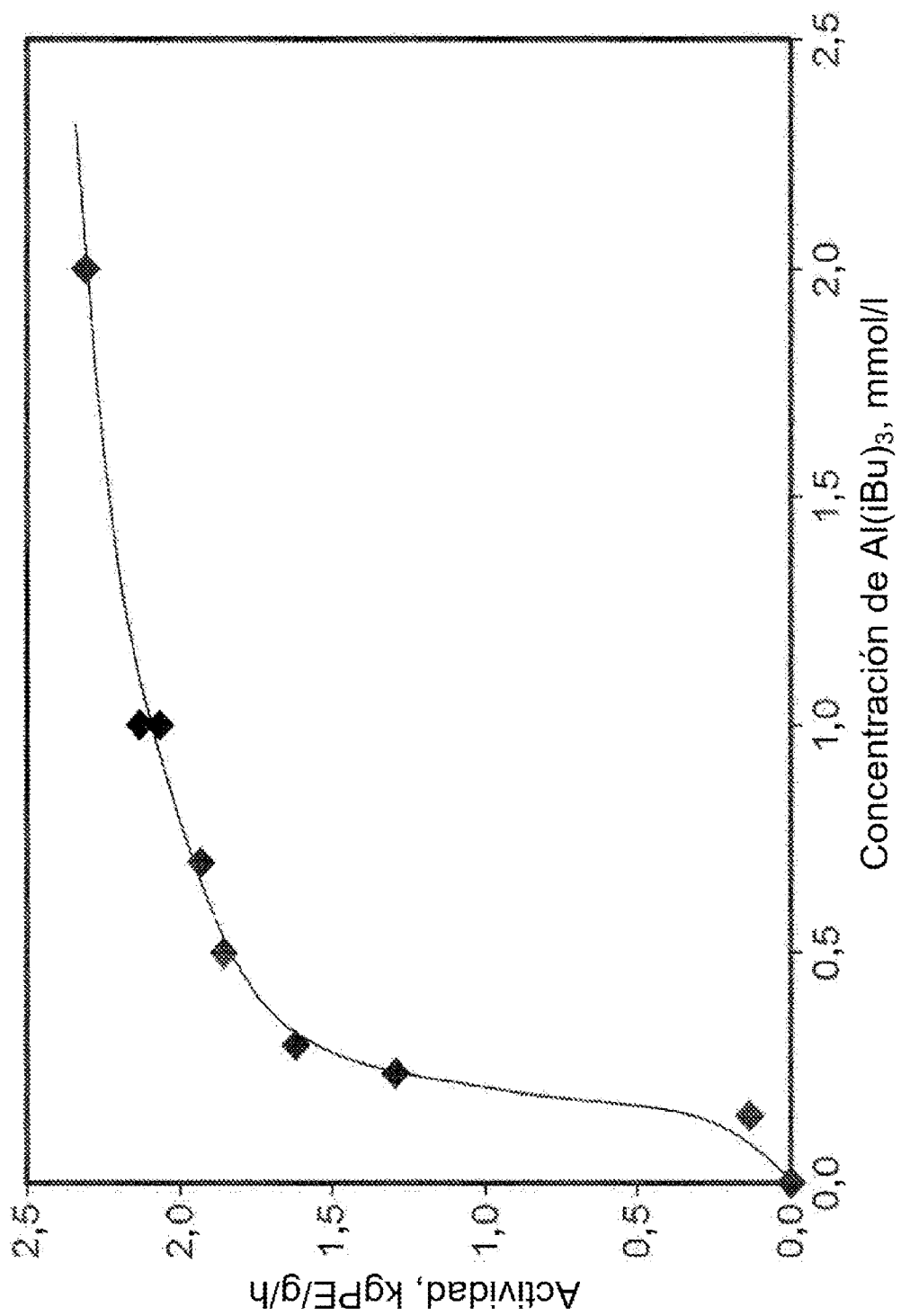


FIG. 12

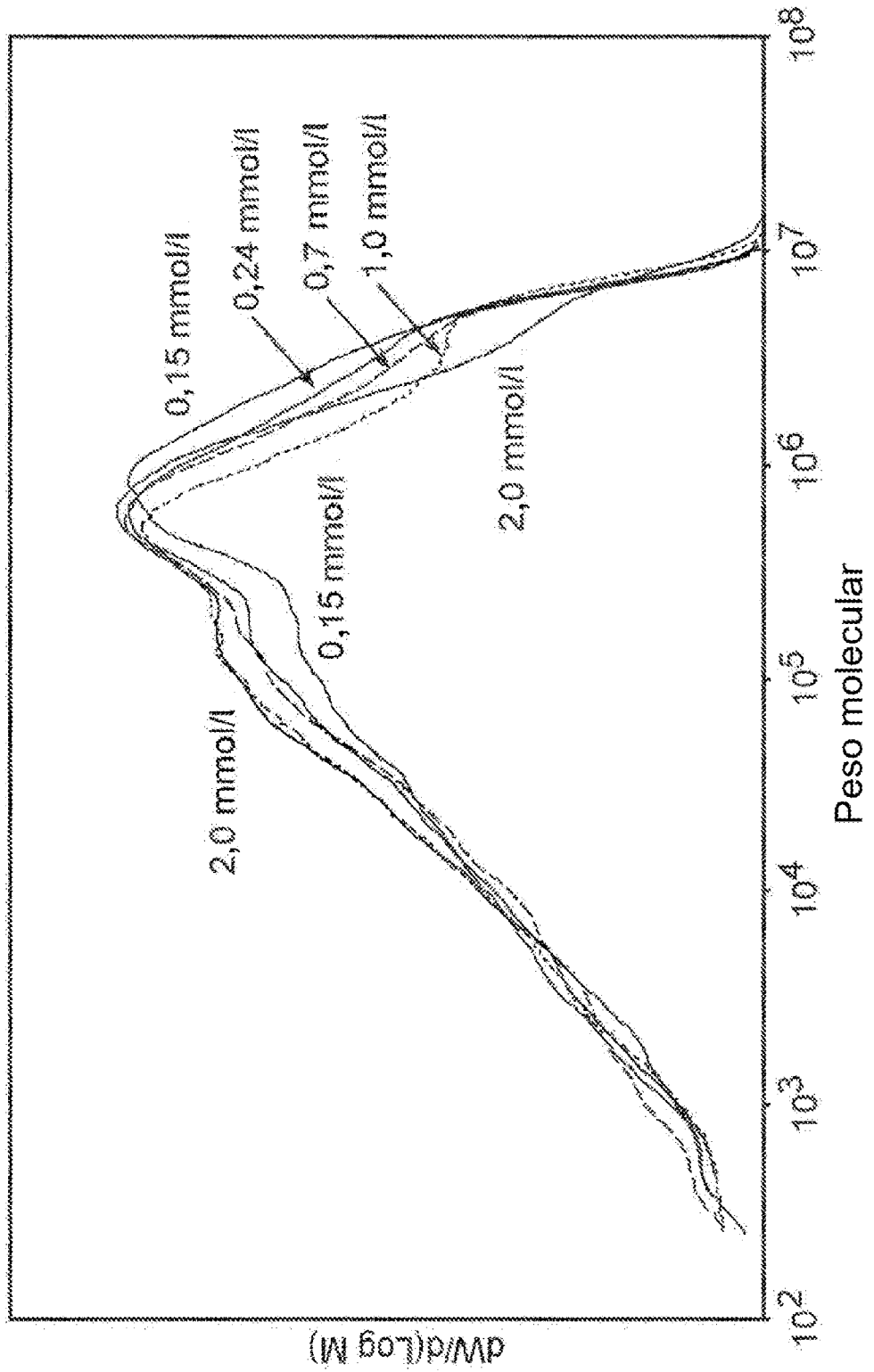


FIG. 13

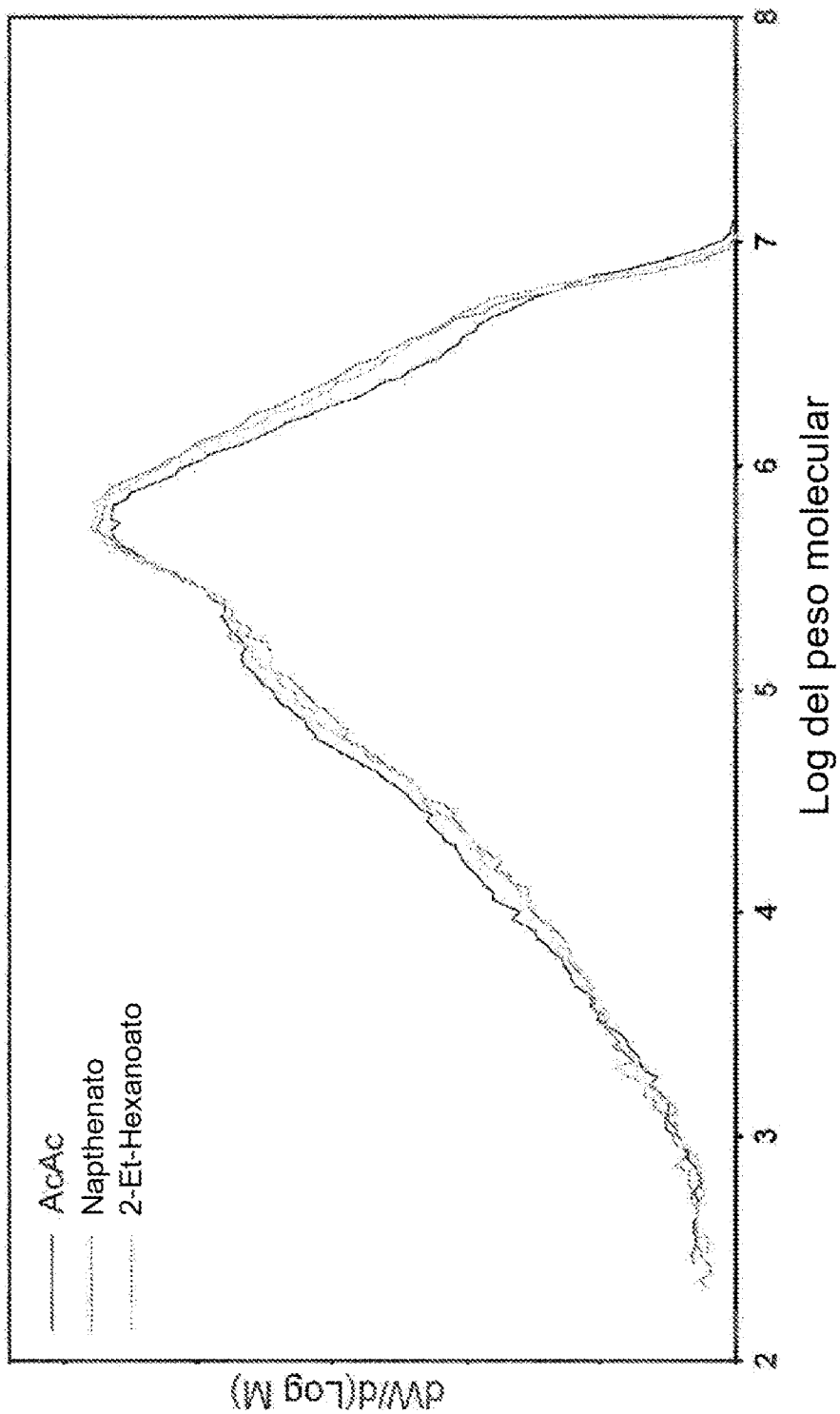


FIG. 14

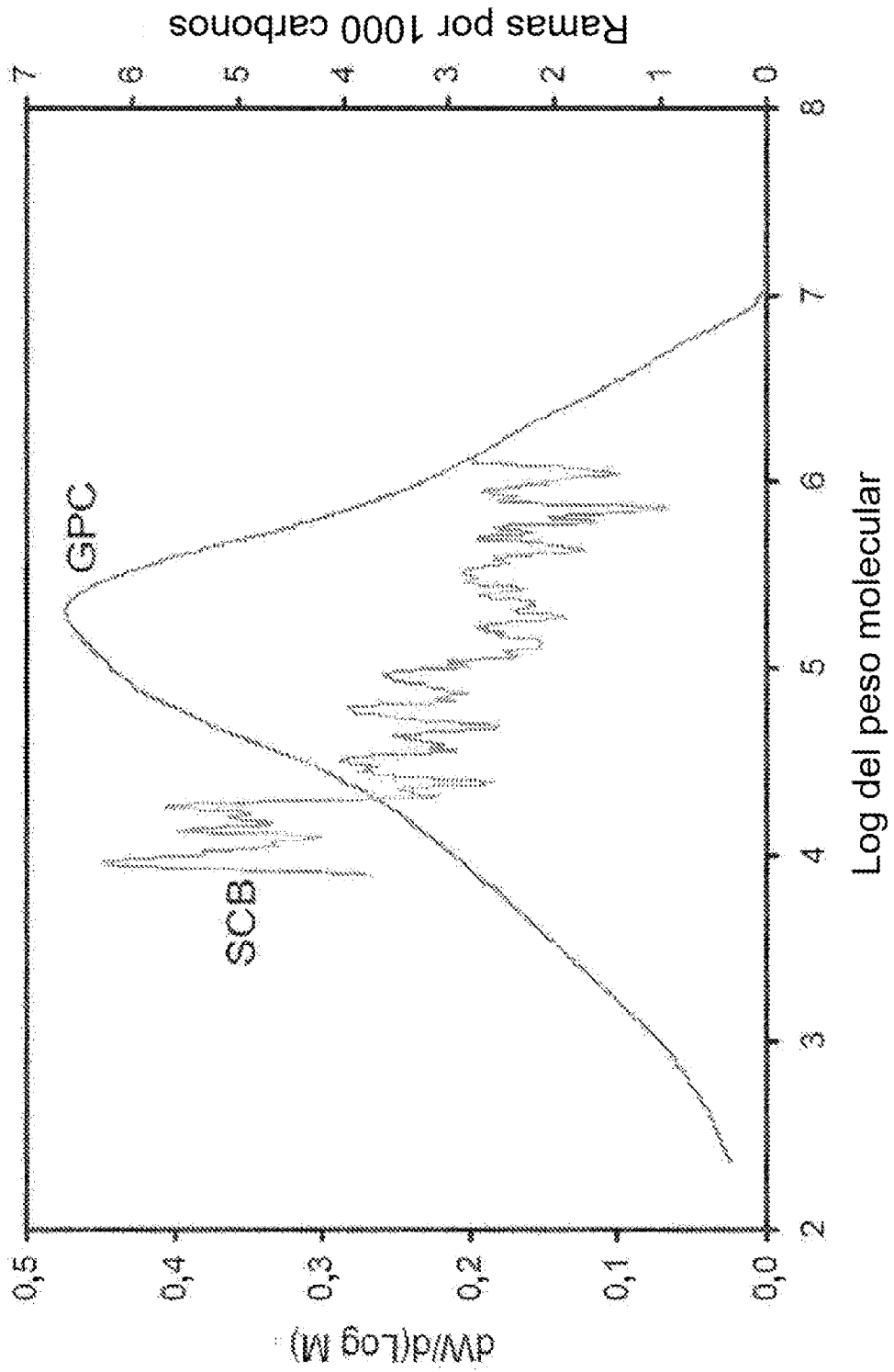


FIG. 15

