

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

P-3090

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. L

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-120792-00002-0000

Fecha: 2012-01-03 14:38:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 41

Ref.: Expediente No. 11.120.792
Solicitud de Patente a nombre de
Chevron Phillips Chemical Company LP

Yo, DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **Chevron Phillips Chemical Company LP**, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. 17270 notificado por fijación en lista el día 04 de Noviembre de 2011, atentamente me permito presentar:

1. Documento donde consta la cesión del derecho a la patente otorgada por los inventores a favor de mi mandante.

Sobre los apartes en inglés, es importante resaltar que de conformidad con las normas legales vigentes, artículo 1 de la Resolución 210 de 2001, expedida por el Superintendente de Industria y Comercio y artículo 2 de la Convención de la Haya, el documento en inglés que se pretenda aportar como parte de los trámites de propiedad industrial ante la Superintendencia de Industria y Comercio no requieren traducción. Por otro lado, la legalización consular y/o diplomática de los documentos expedidos en el extranjero no es necesaria. Por lo tanto, los documentos anexos a este memorial son válidamente presentados en idioma inglés y con la correspondiente apostilla.

2. Descripción de solicitud de patente haciendo uso correcto del Sistema Internacional de Unidades.

Espero con esto haber dado cabal cumplimiento a lo solicitado por ese despacho y de conformidad con lo indicado en los artículos 3º, inciso 3, 35 inciso 2 y 59 inciso 2 del CCA, al analizar este memorial, atentamente ruego se traten todas las cuestiones planteadas con motivo del mismo.

Señor Superintendente,


DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá.
T.P. 20824 CSJ.

APOSTILLE*(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)*

1. Country: *United States of America*

This public document

2. has been signed by N. Williams

3. acting in the capacity of Certifying Officer

4. bears the seal/stamp of U.S. Patent and Trademark Office

Certified

5. at Washington, D.C.

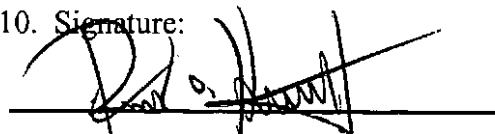
6. the first of December, 2011

7. by *Assistant Authentication Officer, United States Department of State*

8. No. 12007505-15

9. Seal/Stamp:

10. Signature:


Patrick O. Hatchett

A 7326199



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

November 21, 2011

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED IS A TRUE COPY FROM THE
RECORDS OF THIS OFFICE OF A DOCUMENT RECORDED ON
APRIL 03, 2009.

By Authority of the

Under Secretary of Commerce for Intellectual Property
and Director of the United States Patent and Trademark Office

N. WILLIAMS

Certifying Officer



PATENT ASSIGNMENT

Electronic Version v1.1

Stylesheet Version v1.1

SUBMISSION TYPE:	NEW ASSIGNMENT										
NATURE OF CONVEYANCE:	ASSIGNMENT										
CONVEYING PARTY DATA											
<table border="1"><thead><tr><th>Name</th><th>Execution Date</th></tr></thead><tbody><tr><td>Elizabeth Benham</td><td>04/01/2009</td></tr><tr><td>Max P. McDaniel</td><td>03/30/2009</td></tr><tr><td>Kathy S. Collins</td><td>03/30/2009</td></tr><tr><td>Stephen M. Wharry</td><td>03/30/2009</td></tr></tbody></table>	Name	Execution Date	Elizabeth Benham	04/01/2009	Max P. McDaniel	03/30/2009	Kathy S. Collins	03/30/2009	Stephen M. Wharry	03/30/2009	
Name	Execution Date										
Elizabeth Benham	04/01/2009										
Max P. McDaniel	03/30/2009										
Kathy S. Collins	03/30/2009										
Stephen M. Wharry	03/30/2009										
RECEIVING PARTY DATA											
Name:	Chevron Phillips Chemical Company LP										
Street Address:	10001 Six Pines Drive										
City:	The Woodlands										
State/Country:	TEXAS										
Postal Code:	77380										
PROPERTY NUMBERS Total: 1											
<table border="1"><thead><tr><th>Property Type</th><th>Number</th></tr></thead><tbody><tr><td>Application Number:</td><td>12406109</td></tr></tbody></table>	Property Type	Number	Application Number:	12406109							
Property Type	Number										
Application Number:	12406109										
CORRESPONDENCE DATA											
Fax Number:	(972)731-2289										
<i>Correspondence will be sent via US Mail when the fax attempt is unsuccessful.</i>											
Phone:	972-731-2288										
Email:	rcarroll@dfw.conleyrose.com										
Correspondent Name:	Rodney B. Carroll										
Address Line 1:	5601 Granite Parkway Suite 750										
Address Line 4:	Plano, TEXAS 75024										
ATTORNEY DOCKET NUMBER:	211122US00 (4081-12800)										
NAME OF SUBMITTER:	Rodney B. Carroll										
Total Attachments: 5 source=ExecutedAssignment#page1.tif											

500826887

PATENT
REEL: 022504 FRAME: 0648

CH \$40.00 12406109

source=ExecutedAssignment#page2.tif
source=ExecutedAssignment#page3.tif
source=ExecutedAssignment#page4.tif
source=ExecutedAssignment#page5.tif

PATENT
REEL: 022504 FRAME: 0649



ASSIGNMENT

FOR GOOD AND VALUABLE CONSIDERATION, the receipt, sufficiency and adequacy of which are hereby acknowledged, the undersigned, does hereby:

SELL, ASSIGN AND TRANSFER to Chevron Phillips Chemical Company LP (the "Assignee"), a corporation of the State of Delaware, having a place of business at 10001 Six Pines Dr., The Woodlands, Texas 77380, the entire right, title and interest for the United States and all foreign countries in and to any and all improvements which are disclosed in the application for United States Letters Patent, Serial No. 12/406,109, filed March 17, 2009, which is entitled "**METHODS OF PREPARING A POLYMERIZATION CATALYST**," such application and all divisional, continuing, provisional, non-provisional, regular, substitute, renewal, reissue and all other applications for patent which have been or shall be filed in the United States and all foreign countries on any of such improvements; all original and reissued patents which have been or shall be issued in the United States and all foreign countries on such improvements; and specifically including the right to file foreign applications under the provisions of any convention or treaty and claim priority based on such application in the United States;

AUTHORIZE AND REQUEST the issuing authority to issue any and all United States and foreign patents granted on such improvements to the Assignee;

WARRANT AND COVENANT that no assignment, grant, mortgage, license or other agreement affecting the rights and property herein conveyed has been or will be made to others by the undersigned, and that the full right to convey the same as herein expressed is possessed by the undersigned;

COVENANT, when requested and at the expense of the Assignee, to carry out in good faith the intent and purpose of this assignment, the undersigned will (1) execute all divisional, continuing, provisional, non-provisional, regular, substitute, renewal, reissue, and all other patent applications on any and all such improvements; (2) execute all rightful oaths, declarations, assignments, powers of attorney and other papers; (3) communicate to the Assignee all facts known to the undersigned relating to such improvements and the history thereof; (4) cooperate with the Assignee in any interference, opposition, dispute, or litigation involving any of the applications or patents for such improvements; and (5) generally do everything possible which the Assignee shall consider desirable for vesting title to such improvements in the Assignee, and for securing, maintaining and enforcing proper patent protection for such improvements;

Page 1 of 5

60089.01/4081.12800

PATENT
REEL: 022504 FRAME: 0650



TO BE BINDING on the heirs, assigns, representatives and successors of the undersigned and extend to the successors, assigns and nominees of the Assignee.

(Signature): Elizabeth Benham
Elizabeth Benham

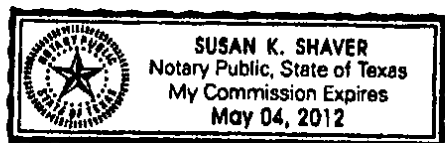
Date: Apr. 1, 2009

STATE OF TEXAS

COUNTY OF Harris

§
§ ss.
§

BEFORE ME, the undersigned authority, on this 1st day of April, 2009, personally appeared **ELIZABETH BENHAM** known to me to be the person whose name subscribed to the foregoing instrument and acknowledged to me that he executed the same of his own free will for the purposes and consideration therein expressed.



Susan K. Shaver
Notary or Consular Officer

[SEAL]



(Signature): Max P. McDaniel
Max P. McDaniel

Date: March 30 2009

STATE OF OKLAHOMA §
 § ss.
COUNTY OF Osage §

BEFORE ME, the undersigned authority, on this 30th day of March, 2009, personally appeared **MAX P. MCDANIEL** known to me to be the person whose name subscribed to the foregoing instrument and acknowledged to me that he executed the same of his own free will for the purposes and consideration therein expressed.

Alice Denise Hagan
Notary or Consular Officer

[SEAL]



8



(Signature): Kathy S. Collins
Kathy S. Collins

Date: March 30, 2009

STATE OF OKLAHOMA

COUNTY OF Wagoner

§
§ ss.
§

BEFORE ME, the undersigned authority, on this 30th day of March, 2009, personally appeared **KATHY S. COLLINS** known to me to be the person whose name subscribed to the foregoing instrument and acknowledged to me that he executed the same of his own free will for the purposes and consideration therein expressed.

[SEAL]



Alene Louise Hagan
Notary or Consular Officer



(Signature): Stephen M. Wharry
Stephen M. Wharry

Date: 3/30/09

STATE OF OKLAHOMA

COUNTY OF Osage

§
§ ss.
§

BEFORE ME, the undersigned authority, on this 30th day of March, 2009, personally appeared **STEPHEN M. WHARRY** known to me to be the person whose name subscribed to the foregoing instrument and acknowledged to me that he executed the same of his own free will for the purposes and consideration therein expressed.

[SEAL]



Denise Hagan
Notary or Consular Officer

METODOS PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACION

CAMPO DE LA INVENCION

En general, la presente descripción se relaciona con catalizadores de polimerización. Más específicamente, la presente descripción se relaciona con métodos para preparar un catalizador de polimerización soportado en cromo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los catalizadores de polimerización son conocidos, sin embargo, los métodos para producir estos catalizadores pueden sufrir una variedad de inconvenientes. Los mejoramientos en los métodos de preparación para los catalizadores de polimerización pueden reducir los costos asociados con la producción del catalizador y mejorar la economía del proceso. De esta manera, hay una necesidad actual de desarrollar nuevos métodos para preparar los catalizadores de polimerización.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Se describe en la presente un método que comprende: (a) poner en contacto un soporte y un compuesto que contiene cromo, para formar un soporte que contiene cromo, (b) tratar con calor el soporte que contiene cromo en una atmósfera oxidante, para formar un soporte tratado, (c) poner en contacto el soporte tratado con monóxido de carbono, para formar un soporte contactado con CO, y (d) poner en contacto el soporte contactado con CO con hidrógeno para formar un catalizador.

También se describe en la presente un método que comprende oxidar un soporte tratado con cromo para formar un catalizador de polimerización, poner en contacto el catalizador de

polimerización con monóxido de carbono para formar un catalizador de polimerización reducido, poner en contacto el catalizador de polimerización reducido con hidrógeno para formar un catalizador de polimerización activado, y poner en contacto el catalizador de polimerización activado en ausencia de un co-catalizador, con etileno en una zona de reacción bajo condiciones de reacción apropiadas, para formar un copolímero aleatorio, en donde se produce un comonomero *in situ*.

Además se describe en la presente un método que comprende:
10 reducir un catalizador de polimerización que comprende Cr(VI), para formar un catalizador de polimerización que comprende Cr(II), y tratar el catalizador de polimerización que comprende Cr(II) con hidrógeno.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Al principio, debería entenderse que, aunque se proporciona a continuación una implementación ilustrativa de una o más modalidades, los sistemas y/o métodos descritos pueden implementarse usando cualquier número de técnicas, ya sea actualmente conocidas o en existencia. La descripción no debería limitarse de ninguna manera a las implementaciones ilustrativas, figuras y técnicas ilustradas a continuación, incluyendo los diseños e implementaciones ejemplares ilustrados y descritos a continuación, pero podrían modificarse dentro del alcance de las reivindicaciones anexas, junto con su alcance total de equivalentes.

30 En la presente, se describen métodos para preparar

catalizadores de cromo soportados que se han puesto en contacto secuencialmente con monóxido de carbono (CO), seguido de hidrógeno (H), mencionado en la presente como catalizadores de CO/H. En una modalidad, un método para preparar un catalizador
5 CO/H comprende poner en contacto un soporte con uno o más compuestos que contienen cromo, para formar un soporte que contiene cromo. El soporte que contiene cromo puede tratarse con calor para producir un soporte tratado. El soporte tratado después puede ponerse en contacto con monóxido de carbono (CO),
10 para producir un soporte contactado de CO. El soporte contactado de CO después puede ponerse en contacto con hidrógeno para producir un catalizador de CO/H, el cual puede usarse como un catalizador de polimerización.

En una modalidad, el catalizador de CO/H comprende cualquier
15 soporte apropiado. Ejemplos de los soportes apropiados incluyen, sin limitación, sílice, titania, alúmina, aluminofosfato o combinaciones de los mismos. El soporte puede tener un área superficial y volumen de poro efectivos para proporcionar un catalizador de CO/H activo.

20 El soporte puede prepararse usando cualquier método apropiado. Por ejemplo, un soporte de alúmina puede prepararse por precipitación de aluminato de sodio con o sin un catión y aluminio, para producir un óxido de aluminio (también conocido como bohemita) con una fórmula química de $(AlOOH)$. Puede
25 prepararse un soporte de sílice, por ejemplo, poniendo en contacto una solución acuosa de un silicato de metal alcalino con un ácido, para formar un hidrogel de sílice. El soporte también puede incluir componentes adicionales que no afectan adversamente el catalizador de CO/H, tal como toria, magnesia, fluoruro,
30 silicatos, sulfato, fosfato, zirconia, titania, ceria, arcilla,

zeolita o combinaciones de los mismos.

El soporte también puede contener óxidos metálicos adicionales, tales como titania, zirconia, boria, fosfato y similares. Estos óxidos metálicos adicionales pueden adicionarse por cualquier medio conocido en la técnica con la ayuda de esta descripción, tal como co-gelificación o impregnación a partir de un solvente anhidro o acuoso. En una modalidad, el óxido metálico adicional puede estar presente en el soporte en una cantidad de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 20% en peso del soporte, o de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 10% en peso, o de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 8% en peso.

En una modalidad, el soporte puede estar presente en el catalizador de CO/H en una cantidad de aproximadamente 50 a aproximadamente 99 por ciento en peso de soporte por peso (% en peso) del catalizador CO/H, alternativamente de aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 99% en peso, alternativamente de aproximadamente 90% en peso a aproximadamente 99% en peso. En la presente, el porcentaje en peso del soporte se refiere al por ciento en peso final del soporte asociado con el catalizador de CO/H por el peso total del catalizador de CO/H después de todas las etapas de procesamiento.

En una modalidad, el catalizador de CO/H comprende cromo. El cromo puede introducirse al catalizador de CO/H por medio del contacto de uno o más de los componentes del catalizador de CO/H (por ejemplo, el soporte) con un compuesto que contiene cromo. El compuesto que contiene cromo puede ser uno o más compuestos que comprenden cromo en el estado de oxidación hexavalente (posteriormente Cr(VI)) o que comprende un material apropiado para la conversión a Cr(VI). En una modalidad, el compuesto que

contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en agua; alternativamente el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en un hidrocarburo. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto de cromo (II), compuesto de cromo (III) o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (III) apropiados incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, pirroluros de cromo, benzoatos de cromo, dionatos de cromo, nitratos de cromo, sulfatos de cromo, o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (III) específicos incluyen, pero no se limitan a, isooctanoato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptandionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), cloruro de cromo (III), tris(2-etilhexanoato) de cromo (III), fluoruro crómico, oxi-2-etilhexanoato de cromo (III), dicloroetilhexanoato de cromo (III), acetilacetionato de cromo (III), acetato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), laurato de cromo (III), sulfato de cromo (III), oxalato de cromo (III), benzoato de cromo (III), pirroluro(s) de cromo (III), perclorato de cromo (III), clorato de cromo (III) o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (II) apropiados incluyen, pero no se limitan a, fluoruro cromoso, cloruro cromoso, bromuro cromoso, yoduro cromoso, bis(2-etilhexanoato) de cromo (II), acetato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), laurato de cromo (II), estearato de cromo (II), oxalato de cromo (II), benzoato de cromo (II), pirroluro(s) de cromo (II), sulfato cromoso o combinaciones de los mismos. Ejemplos de otros compuestos que contienen cromo apropiados incluyen: cromato de butilo terciario en un hidrocarburo líquido; trióxido de cromo en agua; acetato de cromo en agua; nitrato de cromo en alcohol; compuestos de organocromo

cerovalentes, tales como complejos de cromo de enlace pi, por ejemplo, dicumeno cromo y dibenceno cromo; o combinaciones de los mismos. Los complejos de cromo de enlace pi se describen en la patente U.S. No. 3,976,632, que se incorpora en la presente por
5 referencia en su totalidad.

La cantidad de cromo presente en el catalizador de CO/H puede oscilar de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 10% en peso de cromo en peso del catalizador de CO/H, alternativamente de aproximadamente 0.2% en peso a
10 aproximadamente 5% en peso de cromo, alternativamente de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 2% en peso de cromo, alternativamente de aproximadamente 1% de cromo. En la presente el porcentaje en peso de cromo se refiere al por ciento en peso final de cromo asociado con el catalizador por el peso
15 total del catalizador después de todas las etapas de procesamiento.

En una modalidad, un método para preparar un catalizador de CO/H comprende poner en contacto un soporte con uno o más compuestos que contienen cromo, para formar un soporte que
20 contiene cromo. El soporte y el compuesto que contiene cromo pueden ser del tipo descrito anteriormente en la presente. El contacto puede llevarse a cabo usando cualquier método apropiado, por ejemplo, por medio de intercambio iónico, humedad incipiente, relleno de poro, impregnación acuosa, impregnación con solvente
25 orgánico, recubrimiento por fusión, co-gelificación, y similares. En algunas modalidades, el soporte puede pre-calcinarse antes del uso en la preparación de un catalizador de CO/H (por ejemplo, antes del contacto con un compuesto que contiene cromo para formar el soporte que contiene cromo). Por ejemplo, el soporte
30 puede pre-calcinarse por calentamiento en presencia de aire a una

temperatura en el intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 1,000°C, o de aproximadamente 400°C a aproximadamente 800°C, o de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C durante un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas, o de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 3 horas. Posteriormente, el soporte precalcinado puede ponerse en contacto con un compuesto que contiene cromo para formar un soporte que contiene cromo.

10 El soporte que contiene cromo puede tratarse con calor para producir un soporte tratado. En una modalidad, el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura que oscila de aproximadamente 400°C a aproximadamente 1,000°C, o de aproximadamente 500°C a aproximadamente 800°C, o de
15 aproximadamente 500°C a aproximadamente 750°C, y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 horas, para formar un soporte tratado. El tratamiento térmico del soporte puede
20 llevarse a cabo usando cualquier método apropiado, por ejemplo, fluidización, en una atmósfera oxidante, tal como, por ejemplo, en presencia de oxígeno o aire. Sin desear limitarse por la teoría, el tratamiento térmico del soporte que contiene cromo puede resultar en un aumento en la cantidad de cromo hexavalente
25 presente en el catalizador.

El soporte tratado después puede ponerse en contacto con monóxido de carbono (CO) para producir un soporte contactado de CO. En una modalidad, el contacto con CO se lleva a cabo usando cualquier método apropiado, por ejemplo, fluidización, a una
30 temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 750°C, o

de aproximadamente 300°C a aproximadamente 600°C, o de aproximadamente 350°C a aproximadamente 500°C, y durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 2 horas. Sin desear limitarse por la teoría, el contacto del soporte tratado con CO bajo las condiciones descritas, puede resultar en la reducción de Cr(VI) a Cr(II).

El soporte contactado con CO después puede ponerse en contacto con hidrógeno para producir un catalizador de CO/H. En una modalidad, el contacto con hidrógeno se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 750°C, o de aproximadamente 100°C a aproximadamente 500°C, o de aproximadamente 150°C a aproximadamente 350°C, durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 2 horas, y una presión de aproximadamente 10 kPa a aproximadamente 5000 kPa, o de aproximadamente 50 kPa a aproximadamente 2500 kPa, o de aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 300 kPa. El material resultante es un catalizador de CO/H que puede funcionar como un catalizador de polimerización cuando se emplea en sistema de reacción de polimerización.

En una modalidad, una o más de las etapas descritas anteriormente en la presente para la preparación de un catalizador de CO/H, puede llevarse a cabo en un reactor o sistema de reactor. En una modalidad alternativa, una o más de las etapas descritas anteriormente en la presente para la preparación de un catalizador de CO/H pueden llevarse a cabo fuera de un reactor o sistema de reactor. En tales modalidades,

uno o más parámetros de preparación (por ejemplo, poner en contacto el soporte contactado de CO con hidrógeno) pueden ajustarse para facilitar la formación del catalizador de CO/H. Por ejemplo, el soporte contactado de CO puede tratarse con hidrógeno para producir el catalizador de CO/H. El tratamiento del soporte contactado de CO puede hacerse antes de introducir el catalizador en el reactor, por ejemplo, dentro de un activador o cualquier recipiente apropiado (por ejemplo, un recipiente de pre-contacto), o dentro del reactor. En tal modalidad, el soporte contactado de CO puede tratarse con hidrógeno a temperaturas que oscilan de aproximadamente 25°C a aproximadamente 500°C, o de aproximadamente 75°C a aproximadamente 350°C, o de aproximadamente 100°C a 250°C. El tratamiento del soporte contactado de CO puede llevarse a cabo bajo presiones de hidrógeno que oscilan de aproximadamente 10 kPa a aproximadamente 5000 kPa, o de aproximadamente 50 kPa a aproximadamente 2500 kPa, o de aproximadamente 100 kPa a aproximadamente 300 kPa. Además, el tratamiento del soporte contactado de CO con hidrógeno puede llevarse a cabo bajo las condiciones descritas (es decir, temperatura, presión de hidrógeno) durante un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 2 horas. Después del tratamiento con hidrógeno, el hidrógeno puede removerse del material y el material limpiarse por expansión de hidrógeno mediante cualquier método apropiado, tal como mediante la exposición a una corriente de un gas inerte durante un periodo suficiente para remover el hidrógeno.

En una modalidad, el catalizador de CO/H es un componente de un sistema catalítico que comprende un co-catalizador. En

general, el co-catalizador puede ser cualquier compuesto organometálico capaz de activar y/o mejorar el desempeño del catalizador descrito en la presente (es decir, el catalizador de CO/H) para polimerizar olefinas. Los co-catalizadores apropiados
5 pueden incluir alquilos metálico monoméricos u oligoméricos, arilos metálicos, alquil-arilos metálicos que comprenden por lo menos uno de los metales seleccionados del grupo que consiste de B, Al, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs, Zn, Cd y Sn. En una modalidad, el co-catalizador comprende un alquilo metálico, tal
10 como, por ejemplo, un alquilo de B, Al, Zn, Li, Na, Mg o combinaciones de los mismos. Alternativamente, el co-catalizador comprende un alquilo de boro. El alquilo metálico puede tener cualquier número de átomos de carbono. Sin embargo, debido a la disponibilidad comercial y la facilidad de uso, el alquilo
15 metálico comprenderá usualmente menos de aproximadamente 70 átomos de carbono por molécula de alquilo metálico y, alternativamente, menos de aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula. En una modalidad, el co-catalizador comprende un alquilo de boro que comprende un grupo de hidrocarbilo que tiene
20 de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 carbonos. El co-catalizador puede introducirse directamente a una zona de reacción con el catalizador de CO/H o puede ponerse en contacto con el catalizador de CO/H antes de formar una mezcla de catalizador que se introduce subsecuentemente a una zona de
25 reacción. En una modalidad, el co-catalizador puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0.1 ppm a aproximadamente 50 ppm, alternativamente de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 20 ppm, alternativamente de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 10 ppm.

30 En una modalidad alternativa, el catalizador de CO/H es un

componente de un sistema catalítico que carece de un co-catalizador. Tales modalidades, en donde el catalizador de CO/H cataliza las reacciones (por ejemplo, reacciones de polimerización) en ausencia de un co-catalizador, pueden resultar en mejoramientos en la economía global del proceso cuando se compara con reacciones muy similares llevadas a cabo en presencia de un catalizador y un co-catalizador. Los co-catalizadores, aunque a menudo útiles, también pueden tener efectos indeseados, tales como amplitud de la distribución de peso molecular (MWD), mayor ramificación de cadena larga (LCB) o disminución del índice de fusión (MI). En una modalidad, el catalizador de CO/H permite la producción del comonomero *in-situ* sin el uso de un co-catalizador.

Los catalizadores (es decir, catalizadores de CO/H) y los sistemas de catalizadores descritos en la presente, se destinan para cualquier método de polimerización de olefinas que puede llevarse a cabo usando diferentes tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar los monómeros de olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Estos homopolímeros y copolímeros se refieren como resinas o polímeros.

Los diferentes tipos de reactores incluyen los que pueden referirse como reactores por lotes, suspensión, en fase gas, solución, alta presión, tubulares o autoclave. Los reactores en fase gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender circuitos verticales u horizontales. Los reactores a alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por

lotes o continuos. Los procesos continuos pueden usar una descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir la recirculación parcial o completa de un monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y/o diluyente.

5 Los sistemas del reactor de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en los reactores múltiples puede incluir varias etapas en por lo menos dos reactores de polimerización separados,
10 interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros
15 reactores. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a los reactores subsecuentes para la polimerización continua. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores
20 de circuito múltiples, reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de circuito y gas, reactores a alta presión, múltiples o una combinación de reactores a alta presión con circuito y/o gas. Los reactores múltiples pueden operarse en serie o en paralelo.

25 De acuerdo con un aspecto de la descripción, el sistema del reactor de polimerización puede comprender por lo menos un reactor en suspensión de circuito, que comprende circuitos verticales u horizontales. Puede alimentarse continuamente un monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier co-
30 monómero, a un reactor de circuito, en donde se presenta la

polimerización. En general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la remoción continua de este reactor de una suspensión que comprende
5 partículas poliméricas y el diluyente. El efluente del reactor puede limpiarse para remover el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o co-monómero. Pueden usarse diferentes tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, pero no se limitan a, expansión, que puede incluir
10 cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica ya sea en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

Se describe un proceso de polimerización en suspensión típico (también conocido como el proceso de formación de
15 partícula), por ejemplo, en las patentes U.S. Nos. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415, cada una de las cuales se incorpora por referencia en su totalidad.

Los diluyentes apropiados usados en la polimerización en
20 suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de los diluyentes apropiados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano,
25 neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización de circuito se pueden presentar bajo condiciones en bruto, en donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización del monómero de propileno como se describe en la patente U.S. No. 5,455,314, que se incorpora por referencia en la presente en su totalidad.

30 De acuerdo con aún otro aspecto de esta descripción, el

reactor de polimerización puede comprender por lo menos un reactor en fase gas. Estos sistemas pueden emplear una corriente de recirculación continua que contiene uno o más monómeros ciclizados continuamente a través de un lecho fluidizado, en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de recirculación puede extraerse del lecho fluidizado y recircularse nuevamente al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede extraerse del reactor y el monómero nuevo o fresco puede adicionarse para reemplazar el monómero polimerizado. Estos reactores en fase gas pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gas multietapa de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en por lo menos dos zonas de polimerización en fase gas independientes, mientras que se alimenta un polímero que contiene el catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gas se describe en las patentes U.S. Nos. 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304, cada una de las cuales se incorpora por referencia en su totalidad.

De acuerdo con otro aspecto adicional de la descripción, un reactor de polimerización a alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en donde se adicionan monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede arrastrarse en una corriente de gas inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes de catalizadores pueden arrastrarse en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas pueden entremezclarse para la polimerización. Puede emplearse calor y presión para obtener aproximadamente las condiciones de

las reacciones de polimerización óptimas.

De acuerdo con aún otro aspecto de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución, en donde el monómero se pone en
5 contacto con la composición de catalizador mediante la agitación apropiada o cualquier otro medio. Puede emplearse un soporte que comprende un diluyente orgánico inerte o un monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en la fase vapor con el producto de reacción catalítico, en presencia o
10 ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que resultarán en la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes a
15 través de la zona de polimerización. Se usan medios adecuados para disipar el calor de polimerización exotérmico.

Los reactores de polimerización apropiados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de por lo menos un sistema de alimentación de materia prima, por lo
20 menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes catalizadores, y/o por lo menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactores apropiados para la presente descripción pueden comprender además: purificación de la materia prima, almacenamiento y preparación
25 del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, recirculación, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control de proceso.

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la
30 polimerización y proporcionan propiedades de la resina, incluyen:

temperatura, presión y las concentraciones de los diferentes reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular y la distribución de peso molecular del polímero. La temperatura de polimerización puede ser cualquier temperatura menor que la temperatura de des-polimerización de acuerdo con la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye, por ejemplo, de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, y de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones apropiadas también variarán de acuerdo con el reactor y el tipo de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de circuito, es típicamente menor de 6894.8 kPa. La presión para la polimerización en fase gas es usualmente de aproximadamente 1379 a aproximadamente 3447.4 kPa. En general, la polimerización a alta presión en los reactores tubulares o autoclave se corre a aproximadamente 137,895 a aproximadamente 517,106 kPa. Los reactores de polimerización también pueden operarse en una región supercrítica que se presenta, en general, a temperaturas y presiones superiores. Puede ofrecer ventajas la operación encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica).

La concentración de los diferentes reactivos puede controlarse para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso terminal propuesto que será formado por la resina y el método de formación del producto, determina las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen pruebas de tensión, flexión, impacto, deslizamiento, relajación al esfuerzo y dureza. Las propiedades

físicas incluyen: densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de fracturas, ramificación de
5 cadena larga y mediciones reológicas.

Las concentraciones del monómero, co-monómero, hidrógeno, modificadores y donadores de electrones son importantes para producir estas propiedades de la resina. El comonómero se usa para controlar la densidad del producto. Puede usarse hidrógeno
10 para controlar el peso molecular del producto. Los modificadores pueden usarse para controlar las propiedades del producto y los donadores de electrones afectan la estereorregularidad. Además, la concentración de los contaminantes se minimiza debido a que los contaminantes impactan las reacciones y las propiedades del
15 producto. En una modalidad, se adiciona hidrógeno al reactor durante la polimerización. Alternativamente, no se adiciona hidrógeno al reactor durante la polimerización.

El polímero o resina pueden formarse en diferentes artículos, que incluyen, pero no se limitan a, botellas,
20 tambores, juguetes, recipientes caseros, utensilios, productos de película, cilindros, tanques de combustible, tuberías, geomembranas y recubrimientos. Pueden usarse diferentes procesos formar estos artículos, que incluyen, pero no se limitan a, moldeado por soplado, moldeado por extrusión, moldeado
25 rotacional, moldeado por inyección, hilado de fibras, termoformación, moldeado por fundido y similares. Después de la polimerización, pueden adicionarse aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la manufacturación y para las propiedades deseadas en el producto
30 terminal. Los aditivos incluyen modificadores de superficie,

tales como agentes de deslizamiento, antibloque, adhesivos; antioxidantes, tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares de procesamiento, tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales, tales como retardantes a las llamas, antiestáticos, secuestrantes, absorbedores, mejoradores del olor y agentes de degradación.

Los catalizadores y sistemas de catalizadores preparados de acuerdo con la presente descripción pueden usarse para la polimerización de olefinas, por ejemplo, alfa-olefinas. En una modalidad, un catalizador de CO/H o sistema de catalizador se pone en contacto con una o más olefinas, en una zona de reacción bajo condiciones de reacción apropiadas (por ejemplo, temperatura, presión, etc.) para polimerizar las olefinas. Las alfa-olefinas lineales o ramificadas que tienen de 2 a 30 átomos de carbono pueden usarse como la materia prima de las olefinas. Ejemplos específicos de las alfa-olefinas pueden incluir etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno o similares. Estas alfa-olefinas pueden usarse individualmente (por ejemplo, para producir homopolímeros) o en diferentes combinaciones de dos o más, para producir co-polímeros (por ejemplo, di-polímeros, tri-polímeros, etc.). En una modalidad, el catalizador de CO/H se usa para producir polietileno, por ejemplo, homopolímero o copolímero de polietileno. En diferentes modalidades, se usa etileno con uno o más comonómeros, tales como 1-octeno, 1-hexeno, 1-buteno y similares.

En una modalidad, los homopolímeros producidos por el catalizador de CO/H que usan solamente materia prima de etileno y sin agregar 1-hexeno al reactor, pueden tener una densidad de aproximadamente 0.935 g/mL a aproximadamente 0.959 g/cc,

alternativamente de aproximadamente 0.950 g/mL a aproximadamente 0.958 g/cc, o alternativamente de aproximadamente 0.958 g/mL a aproximadamente 0.95 g/mL. Estos polímeros pueden caracterizarse adicionalmente por un índice de fusión de alta carga (HLMI), que oscila de aproximadamente 1 g/10 minutos a aproximadamente 250 g/10 minutos, alternativamente de aproximadamente 5 g/10 minutos a aproximadamente 250 g/10 minutos, alternativamente de aproximadamente 10 g/10 minutos a aproximadamente 250 g/10 minutos. El HLMI se refiere a la velocidad de flujo de una resina polimérica fundida a través de un orificio de 0.0825 pulgadas (0.2095 cm) de diámetro, cuando se somete a una fuerza de 21,600 gramos a 190°C, como se determina de acuerdo con ASTM D 1238.

En otra modalidad, el catalizador de CO/H, cuando se pone en contacto con una materia prima de alfa-olefina, que consiste esencialmente de etileno, puede hacer su comonomero *in situ*, en ausencia de co-catalizador, resultando en un producto de copolímero. En tal modalidad, las características del producto del copolímero son similares a las de un polímero producido con los sistemas de comonomero *in-situ*, en donde se usa un co-catalizador. Por ejemplo, la distribución de peso molecular, ramificación de cadena larga, y el índice de fusión potencial del polímero resultante, son similares a un polímero producido con sistemas de comonomero *in-situ*, en donde se usa un co-catalizador.

En una modalidad, un catalizador de CO/H del tipo descrito en la presente, se usa para producir un producto de copolímero en ausencia de una adición externa de un comonomero. Sin desear limitarse por la teoría, es el pre-tratamiento de Cr(II) con H₂ antes del contacto con el monómero el que produce un catalizador de CO/H, como se describe en la presente, que después puede

oligomerizar y polimerizar una olefina, para resultar en un producto de copolímero.

En aún otra modalidad, el catalizador de CO/H también puede usarse para producir un copolímero aleatorio (RCP) de etileno y comonómero, adicionando externamente un comonómero adicional, tal como 1-hexeno, al reactor. El RCP puede tener una densidad de aproximadamente 0.92 g/mL a aproximadamente 0.96 g/cc, alternativamente de aproximadamente 0.93 g/mL a aproximadamente 0.96 g/cc, alternativamente de aproximadamente 0.94 g/mL a aproximadamente 0.955 g/cc.

En tal modalidad, el comonómero (por ejemplo, 1-hexeno) puede estar presente en el RCP en una cantidad de aproximadamente 0.1 por ciento en peso (% en peso) a aproximadamente 15% en peso con base en el peso total del RCP, alternativamente de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 10% en peso, alternativamente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso.

En una modalidad, el catalizador de CO/H puede usarse para producir un producto que comprende un trímero de olefina. En algunas modalidades, el catalizador de CO/H se usa para producir un efluente del reactor que comprende un trímero de etileno (hexeno). En otras modalidades, el catalizador de CO/H produce un efluente del reactor que comprende 1-hexeno. En aún otras modalidades, el catalizador de CO/H se usa para producir un efluente del reactor enriquecido en 1-hexeno. En otras modalidades, el catalizador de CO/H se usa para producir un efluente del reactor, en donde 1-hexeno es el componente mayoritario.

En una modalidad, un catalizador de CO/H del tipo descrito en la presente, cuando se usa como un catalizador de

polimerización, exhibe un rendimiento de producto comparable con el de un sistema de catalizador que comprende un catalizador y un co-catalizador bastante similares. En una modalidad, el catalizador de CO/H tiene un rendimiento de producto de aproximadamente 500 gramos de polímero/gramo de catalizador (g/g) a aproximadamente 10,000 g/g, alternativamente de aproximadamente 1000 g/g a aproximadamente 5000 g/g, alternativamente de aproximadamente 2000 g/g a aproximadamente 4000 g/g y una actividad de polimerización de aproximadamente 1000 gramos de polímero por gramo de catalizador por hora (g/g-h) a aproximadamente 5000 g/g-h, alternativamente de aproximadamente 1500 g/g-h a aproximadamente 5000 g/g-h, alternativamente de aproximadamente 2000 g/g-h a aproximadamente 5000 g/g-h.

Un catalizador de CO/H del tipo descrito en la presente, cuando se emplea como un catalizador de polimerización, puede producir su propio comonómero. En una modalidad, un RCP se prepara a partir de etileno usando un catalizador de CO/H del tipo descrito en la presente, en ausencia de un co-catalizador. Además, el comonómero de RCP puede comprender 1-hexeno, alternativamente el comonómero consiste esencialmente de 1-hexeno. En tal modalidad, el RCP resultante puede tener una distribución de peso molecular más estrecha (MWD) cuando se compara con un polímero producido usando un sistema de catalizador que comprende un catalizador y un co-catalizador bastante similares. El RCP resultante puede exhibir una ramificación de cadena larga disminuida (LCB) cuando se compara con uno producido usando un catalizador y un co-catalizador de polimerización bastante similares. El RCP producido usando un catalizador de CO/H del tipo descrito en la presente, puede mejorar y/o eliminar los inconvenientes asociados con la cera y/o

el humo que están presentes, típicamente, durante la producción de un RCP producido comparable con el de un sistema catalizador que comprende un catalizador y un co-catalizador bastante similares.

5

EJEMPLOS

Habiéndose descrito en general las modalidades, los siguientes ejemplos se proporcionan como modalidades particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventaja de la misma. Se entiende que los ejemplos se proporcionan a manera de ilustración y no se destinan para limitar la especificación o las reivindicaciones de ninguna manera.

EJEMPLO 1

Se investigó el desempeño de un catalizador soportado de Cr en la polimerización de etileno. Siete muestras, designadas Muestras 1-7, se prepararon usando 969MPI, que es un catalizador de Cr soportado de sílice, comercialmente disponible en W. R. Grace, que tiene un área superficial de 300 m²/g, un volumen de poro de 1.6 mL/g y un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrómetros. Las muestras 1-6 se trataron con calor por fluidización en aire seco durante 3 horas a 800°C y luego se redujeron por fluidización en CO seco CO a 350°C durante media hora. Las muestras 1, 3 y 5 después se probaron para el comportamiento de polimerización en un reactor de banco a 100°C respectivamente, con etileno a 3792 kPa durante 1 hora. Las muestras 2 y 4 se trataron con hidrógeno (es decir, se trataron con hidrógeno después de haberse tratado previamente con monóxido de carbono)y luego se probaron en un reactor de banco a 100°C respectivamente, con etileno a 3792 kPa, para el comportamiento de polimerización. La muestra 6 también se trató con hidrógeno

(es decir, subsecuente al tratamiento con CO) y luego se probó en un reactor de banco a 105°C respectivamente, con etileno a 3792 kPa, durante 1 hora para el comportamiento de polimerización. La muestra 7 se trató con calor a 800°C, se redujo en H₂ a 350°C durante media hora (es decir, sin haberse tratado previamente con CO), y se probó para el comportamiento de polimerización en un reactor de banco similar a las condiciones similares descritas anteriormente. Las corridas de la polimerización duraron hasta que el reactor se llenó con el polímero, por ejemplo, de aproximadamente 24 a aproximadamente 70 minutos. Para la muestra 6, también se adicionó hidrógeno al reactor. Se registraron los rendimientos del polietileno, los tiempos de reacción, las actividades de polimerización, HLMI's y las densidades que resultaron de cada una de las muestras, y los resultados se tabulan en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Procesamiento*	Pres. y temp. de tratamiento con H ₂	Condición de reacción	# de catalizador cargado	Rend. de PE (g)	Tiempo de reacción (min)	Actividad (g/g-h)	HLMI (g/10 min.)	Densidad (g/mL)
1	800°C, 350°C CO	None	100°C	0.2107	134	30	1272	6.1	0.9630
2	800°C, 350°C CO	2172 kPa 105°C, 1h	100°C	0.3369	219	32	1219	5.9	0.9596
3	800°C, 350°C CO	35.2 kPa 250°C, 0.5h	100°C	0.1268	80	70	541	11.3	0.9540
4	800°C, 350°C CO	35.2 kPa 250°C, 0.5h	100°C	0.4033	271	40	1008	14.5	0.9497
5	800°C, 350°C CO	35.2 kPa 350°C, 0.5h	100°C	0.2282	250	43	1529	8.0	0.9597
6	800°C, 350°C CO	2172 kPa 105°C, 1h	105°C, 124.1 kPa H ₂	0.5740	232	24	1010	74.5	0.9588
7	800°C, 350°C H ₂	103.4 kPa 350°C	100°C	0.7523	43	87	39	5.3	0.9601

*El procesamiento se refiere a todas las etapas usadas para producir el

catalizador final, incluyendo tratamiento térmico, tratamiento con CO y tratamiento con H₂.

Los resultados mostraron que las densidades para las muestras 2-6 que se precalentaron en hidrógeno, disminuyeron comparado con la muestra 1. Las condiciones de reacción a 250°C parecieron estar cerca de la temperatura óptima para el tratamiento con hidrógeno, como se indica por la Muestra 3 y 4. La adición de hidrógeno al reactor mostró poco o no mostró un efecto adicional, como se indica por la Muestra 5. Además, reduciendo simplemente el catalizador en hidrógeno y omitiendo la etapa de reducción de CO, resultó en un catalizador pobre con un bajo rendimiento PE, baja actividad, alta densidad y bajo HLMI, como se indica por la Muestra 7.

Luego, los polímeros resultantes de las Muestras 2 y 6 se analizaron por C-13 RMN para determinar la cantidad de comonomero hexeno en el polímero. Se registraron el porcentaje en peso de 1-octeno, 1-hexeno, 1-buteno y la dispersidad relativa del monómero (RMD) y los resultados se tabulan en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	% en peso de comonomero			
	1-Octeno	1-Hexeno	1-Buteno	RMD
2	0.11%	0.13%	0.16%	100.20%
6	0.33%	0.61%	0.44%	100.70%

Los resultados demostraron que 1-hexeno fue el producto primario producido *in situ* en el reactor e incorporado en el polímero. Además, ambos polímeros tuvieron RMDs mayores que 100%, lo que indica una distribución de ramificación homogénea.

Mientras que las modalidades de la descripción se han mostrado y descrito, pueden hacerse modificaciones a la misma sin apartarse del espíritu y enseñanzas de la descripción. Las modalidades descritas en la presente son sólo ejemplares, y no se

pretende que sean limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la descripción descrita en la presente y están dentro del alcance de la descripción. Cuando se establezcan expresamente intervalos o límites numéricos, tales intervalos o límites expresados debería entenderse que incluyen intervalos o límites iterativos de una magnitud similar, que caen dentro de los intervalos o límites establecidos expresamente (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; mayor de 0.10 incluye 0.11, 0.12, 0.13, etc.). Por ejemplo, cuando se describa un intervalo numérico con un límite inferior, R_L , y un límite superior, R_U , se describe específicamente cualquier número que cae dentro del intervalo. En particular, se describen específicamente los siguientes números que caen dentro del intervalo: $R = R_L + k * (R_U - R_L)$, en donde k es una variable que oscila de 1 por ciento a 100 por ciento, con un incremento de 1 por ciento, es decir, k es 1 por ciento, 2 por ciento, 3 por ciento, 4 por ciento, 5 por ciento, ..., 50 por ciento, 51 por ciento, 52 por ciento, ..., 95 por ciento, 96 por ciento, 97 por ciento, 98 por ciento, 99 por ciento ó 100 por ciento. Además, también se describe específicamente cualquier intervalo numérico definido por dos números R , como se definió anteriormente. El uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación, se pretende que signifique que se requiere el elemento objetivo, o alternativamente, que no se requiere. Ambas alternativas se pretende que estén dentro del alcance de las reivindicaciones. El uso de los términos más amplios, tales como: comprende, incluye, que tiene, etc. deberían entenderse que proporcionan soporte para los términos más estrechos, tales como que consiste de, que consiste esencialmente de, comprendido esencialmente de, etc.

Por lo tanto, el alcance de la protección no se limita por la descripción establecida anteriormente, sino que se limita solamente por las siguientes reivindicaciones; incluyendo tal alcance todas las equivalentes del asunto relacionado de las
5 reivindicaciones. Cada una de las reivindicaciones se incorpora en la especificación como una modalidad de la presente descripción. De esta manera, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las modalidades de la presente descripción. La descripción de una referencia no es un
10 reconocimiento de que sea la técnica previa para la presente descripción, especialmente cualquier referencia que puede tener una fecha de publicación después de la fecha de prioridad de esta solicitud. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones citadas en la presente, se incorporan
15 por referencia, al grado que proporcionan detalles ejemplares, de procedimiento u otros, suplementarios a los establecidos en la presente.

REIVINDICACIONES

1. Método, caracterizado porque comprende:

(a) poner en contacto un soporte y un compuesto que contiene cromo para formar un soporte que contiene cromo;

5 (b) tratar con calor el soporte que contiene cromo en una atmósfera oxidante para formar un soporte tratado;

(c) poner en contacto el soporte tratado con monóxido de carbono para formar un soporte de contacto de CO; y

10 (d) poner en contacto el soporte de contacto de CO con hidrógeno, para formar un catalizador.

2. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte comprende sílice, titania, zirconia, boria, fosfato, alúmina, aluminofosfato o combinaciones de los mismos.

15 3. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte puede estar presente en el catalizador en una cantidad de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 99% en peso, por peso final del catalizador.

20 4. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en agua; un compuesto de cromo soluble en un hidrocarburo, un compuesto de cromo (II), compuesto de cromo (III) o combinaciones de los mismos.

25 5. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el cromo está presente en el catalizador en una cantidad de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 10% en peso, por peso final del catalizador.

30 6. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con calor comprende calentamiento a una temperatura de aproximadamente 400°C a

aproximadamente 1000°C durante un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas.

7. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con calor se presenta en presencia de oxígeno, aire o combinaciones de los mismos.

8. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el contacto con monóxido de carbono se presenta a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 750°C durante un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas.

9. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el contacto con hidrógeno se presenta a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 750°C durante un periodo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas, y a una presión de aproximadamente 10 kPa a aproximadamente 5000 kPa.

10. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador tiene una actividad de polimerización de aproximadamente 1000 g/g-h a aproximadamente 5000 g/g-h.

11. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque además comprende poner en contacto el catalizador con uno o más monómero de olefina en una zona de reacción bajo condiciones de reacción apropiadas, para formar un polímero y recuperar el polímero de la zona de reacción.

12. El método de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque los monómeros de olefina comprenden etileno y el polímero comprende un homopolímero de etileno; los monómeros de olefina comprenden etileno y otro monómero de alfa olefina, y el polímero comprende un copolímero de etileno; o combinaciones

de los mismos.

13. El método de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque el polímero tiene un HLMI de aproximadamente 1 g/10 minutos a aproximadamente 250 g/10 minutos.

5 14. El método de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque el polímero tiene un rendimiento de aproximadamente 500 g/g a aproximadamente 10000 g/g.

10 15. El método de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque el polímero tiene una densidad de aproximadamente 0.920 g/mL a aproximadamente 0.96 g/mL.

16. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque las etapas (a), (b), (c), (d) o combinaciones de las mismas se realizan fuera de un reactor.

17. Método, caracterizado porque comprende:

15 oxidar un soporte tratado con cromo para formar un catalizador de polimerización;

poner en contacto el catalizador de polimerización con monóxido de carbono para formar un catalizador de polimerización reducido;

20 poner en contacto el catalizador de polimerización reducido con hidrógeno, para formar un catalizador de polimerización activado; y

25 poner en contacto el catalizador de polimerización activado en ausencia de un co-catalizador con etileno en una zona de reacción bajo condiciones de reacción apropiadas, para formar un copolímero aleatorio, en donde se produce un comonómero *in situ*.

18. El método de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero aleatorio es polietileno que tiene ramificaciones de hexeno.

30 19. El método de conformidad con la reivindicación 18,

caracterizado porque las ramificaciones de hexeno están presentes en el polímero aleatorio en una cantidad de aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 15% en peso, con base en el peso total del copolímero aleatorio.

5 20. Método, caracterizado porque comprende:

reducir un catalizador de polimerización que comprende Cr(VI) para formar un catalizador de polimerización que comprende Cr(II); y

10 tratar el catalizador de polimerización que comprende Cr(II) con hidrógeno.

21. Catalizador, caracterizado porque se prepara por el método de conformidad con la reivindicación 1.

15 22. El método de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque además comprende poner en contacto el catalizador con una materia prima que consiste esencialmente de etileno, bajo condiciones apropiadas para la polimerización de etileno y la recuperación de una composición polimérica que tiene una densidad de aproximadamente 0.935 g/mL a aproximadamente 0.958 g/mL.

20

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un método que comprende: (a) poner en contacto un soporte y un compuesto que contiene cromo para formar un soporte que contiene cromo; (b) 5 tratar con calor el soporte que contiene cromo en una atmósfera oxidante para formar un soporte tratado; (c) poner en contacto el soporte tratado con monóxido de carbono para formar un soporte de contacto de CO; y (d) poner en contacto el soporte de contacto de CO con hidrógeno, para formar un catalizador. Un método que 10 comprende oxidar un soporte tratado con cromo para formar un catalizador de polimerización, poner en contacto el catalizador de polimerización con monóxido de carbono para formar un catalizador de polimerización reducido, poner en contacto el catalizador de polimerización reducido con hidrógeno para formar 15 un catalizador de polimerización activado, y poner en contacto el catalizador de polimerización activado con etileno en una zona de reacción bajo condiciones de reacción apropiadas, para formar un copolímero aleatorio. Un método que comprende reducir un catalizador de polimerización que comprende Cr(VI) para formar un 20 catalizador de polimerización que comprende Cr(II) y tratar el catalizador de polimerización que comprende Cr(II) con hidrógeno.