

Clarke, Mc
COLOM.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 06-117732-00008-0000

Fecha: 2011-05-19 15:01:24

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 523 RESPUESTA

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 80

1

P-856

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

Re: Expediente No. **06.117.732**
Solicitud de patente a nombre de **CHEVRON PHILIPS CHEMICAL COMPANY, LP**

Yo, DILIA RODRIGUEZ 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 PHILIPS CHEMICAL COMPANY, LP**, domiciliada en Texas, Estados Unidos, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. 3390 notificado por fijación en lista el 25 de febrero de 2011, relacionado con el concepto técnico de fondo No. 627, me permito manifestar:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial una nueva descripción y un nuevo capítulo reivindicatorio el cual comprende 1 a 23 reivindicaciones y reemplaza completamente el capítulo anterior. La descripción y las reivindicaciones se corrigen para subsanar las objeciones presentadas a la claridad y la unidad de invención de la solicitud en estudio.

En cuanto a estas modificaciones, me permito decir que las mismas no amplían de ninguna manera la materia objeto de la presente solicitud y se realizaron con el ánimo de superar las objeciones de claridad, planteadas por el examinador en su concepto técnico.

2. Solicitudes Divisionales

Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 36 de la Decisión 486 al solicitante para dividir en dos o más solicitudes fraccionarias, en cualquier momento del trámite, me permito presentar:

2.1 La patente divisional A titulada: **COMPOSICIÓN DE POLÍMEROS CON UNA AMPLIA DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES**, cuya memoria descriptiva y resumen corresponden a las mismas de la solicitud CO 06-117.732 como fueron originalmente presentadas y con un nuevo capítulo reivindicatorio que consta de 14 reivindicaciones, las cuales se encuentran sustentadas por las páginas 6 a 13 de la descripción.

P-856

2.2 La patente divisional B titulada: **COMPOSICIÓN DE POLÍMEROS CON UNA AMPLIA DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES**, cuya memoria descriptiva y resumen corresponden a las mismas de la solicitud CO 06-117.732 como fueron originalmente presentadas y con un nuevo capítulo reivindicatorio que consta de 22 reivindicaciones, las cuales se encuentran sustentadas por las páginas 6 a 13 de la descripción.

Para este efecto acompaño la siguiente documentación:

- a) Resumen, descripción y capítulos reivindicatorios correspondientes, la memoria descriptiva que explica, ilustra y sustenta las reivindicaciones, la cual se encuentra en el expediente No. **06-117.732**
- b) Copia del recibo de pago No. 10-52,342 del 29 de junio de 2010 presentado junto con el memorial de respuesta al oficio No. 3075 del 5 de marzo de 2010, correspondiente al costo de presentación de la solicitud divisional que fue rechazada por el examinador en el oficio No. 3390 arriba mencionado, y el recibo de pago No. 11-0036257 del 15 de abril de 2011. Así mismo, se anexan copia de los recibos Nos. 10-90,275 del 26 de octubre de 2010, 11-0036081 del 15 de abril de 2011, y 11-0036361 del 15 de abril de 2011. Con los cuales se cubre la tasa correspondiente a la presentación de las solicitudes divisionales.
- c) Igualmente, solicito a ese despacho tener en cuenta el poder y la cesión que obran en el expediente N° 2006-117.732 de esa superintendencia.

2.2 Teniendo en cuenta lo establecido en el artículo 36 de la Decisión 486, ruego a ese despacho tener en cuenta que las solicitudes divisionales que ahora presento se benefician de la fecha de presentación de prioridad de la solicitud inicial, es decir, el 22 de abril de 2004.

2.3 De otra parte, me permito manifestar que la solicitud divisional no involucra ampliación alguna de la divulgación contenida en la solicitud inicial.

Por último, el examinador en su acción oficial rechaza la solicitud divisional argumentando que “[...] *no se ha presentado una división de la materia reivindicada que corrija la falta de unidad de invención de manera definitiva ya que la solicitud divisional 06-117732A aún carece de unidad de invención*”. Prosigue el examinador diciendo que “[...] *surge un inconveniente si una de las solicitudes divisionales aún no tiene unidad de invención porque la legislación no prevé solicitudes divisionales que se hagan de solicitudes ya divididas*”.

Al respecto, el solicitante quisiera anotar, primero, que no es el artículo 34 sino el

artículo 36 de la decisión 486 el que regula la división de solicitudes. En segundo lugar, para el solicitante es claro que el examinador está haciendo una interpretación errada de la norma. El artículo 36 de la decisión 486 dice lo siguiente:

*“Artículo 36.- El solicitante podrá, en cualquier momento del trámite, dividir su solicitud en dos o más fraccionarias, pero **ninguna de éstas podrá implicar una ampliación de la protección que corresponda a la divulgación contenida en la solicitud inicial.***

La oficina nacional competente podrá, en cualquier momento del trámite, requerir al solicitante que divida la solicitud si ella no cumpliera con el requisito de unidad de invención.

Cada solicitud fraccionaria se beneficiará de la fecha de presentación y, en su caso, de la fecha de prioridad de la solicitud inicial.

En caso de haberse invocado prioridades múltiples o parciales, el solicitante o la oficina nacional competente, indicará la fecha o fechas de prioridad que corresponda a las materias que deberán quedar cubiertas por cada una de las solicitudes fraccionarias.

A efectos de la división de una solicitud, el solicitante consignará los documentos que fuesen necesarios para formar las solicitudes fraccionarias correspondientes.”
(Resaltado fuera del texto)

Como se puede observar, la **única** restricción que impone el artículo 36 es que las solicitudes divisionales no pueden implicar una ampliación de la divulgación contenida en la solicitud inicial. En ningún momento se establece en dicho artículo que las solicitudes divisionales no se pueden dividir. De hecho, nada en la Decisión 486 establece expresamente que las solicitudes divisionales no se puedan dividir tantas veces como el solicitante así lo considere.

Por otro lado, se le recuerda al examinador que las solicitudes divisionales se constituyen, al momento de su presentación, en solicitudes completamente independientes por lo que las mismas gozan de los mismos beneficios de una solicitud nueva. En vista de lo anterior, contrario a lo establecido por el examinador, cualquier solicitud divisional puede ser dividida nuevamente tantas veces como el solicitante lo considere necesario.

3. Claridad de la solicitud

El examinador insiste en objetar la suficiencia de la descripción, argumentando

que no basta con que la solicitud mencione un compuesto químico para que esto se considere como una solución al problema técnico planteado. En cuanto a la objeción presentada por el examinador, relacionada con la ausencia de compuestos de fluórenilo e indenilo en los ejemplos de la descripción, se le recuerda al examinador que el artículo 30 establece claramente lo siguiente:

*“Artículo 30.- Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la **descripción**.”* (Resaltado fuera del texto)

Como se puede observar, el examinador debe tener en cuenta la totalidad de la descripción al momento de evaluar la suficiencia de la solicitud. El artículo 28 es claro en cuanto a lo que comprende la descripción:

“Artículo 28.- La descripción deberá divulgar la invención de manera suficientemente clara y completa para su comprensión y para que una persona capacitada en la materia técnica correspondiente pueda ejecutarla. La descripción de la invención indicará el nombre de la invención e incluirá la siguiente información:

- a) el sector tecnológico al que se refiere o al cual se aplica la invención;*
- b) la tecnología anterior conocida por el solicitante que fuese útil para la comprensión y el examen de la invención, y las referencias a los documentos y publicaciones anteriores relativas a dicha tecnología;*
- c) una descripción de la invención en términos que permitan la comprensión del problema técnico y de la solución aportada por la invención, exponiendo las diferencias y eventuales ventajas con respecto a la tecnología anterior;*
- d) una reseña sobre los dibujos, cuando los hubiera;*
- e) una descripción de la mejor manera conocida por el solicitante para ejecutar o llevar a la práctica la invención, utilizando ejemplos y referencias a los dibujos, de ser éstos pertinentes; y,*
- f) una indicación de la manera en que la invención satisface la condición de ser susceptible de aplicación industrial, si ello no fuese evidente de la descripción o de la naturaleza de la invención.”*

En ninguna parte dice el artículo en comento que la descripción comprenda únicamente lo dicho en los ejemplos. Por lo tanto, puesto que en la página 2 de la descripción se mencionan tanto el fluórenilo como el indenilo, es

perfectamente aceptable incluir dichos compuestos como parte del capítulo reivindicatorio.

El examinador también objeta la claridad del capítulo reivindicatorio, argumentando que el catalizador que comprende cromo no ha sido especificado y no se le da estructura o fórmula química ni se lo relaciona con el objeto de la solicitud, que tiene que ver con reacciones de polimerización de olefinas. Llama particularmente la atención del solicitante, la afirmación del examinador donde establece que “[...] *catalizadores de cromo pueden existir miles y en miles de formas para muy diferentes tipos de reacciones*”, a lo que el solicitante quisiera anotar que la reivindicación 1 es perfectamente clara al establecer que el objeto de la invención es un **sistema catalizador**. Este sistema catalizador comprende un catalizador de cromo y un co-catalizador.

Como se puede apreciar del resto del capítulo reivindicatorio, la naturaleza del catalizador de cromo es irrelevante para la invención, ya que la única parte realmente importante es la combinación del catalizador de cromo y el co-catalizador. Por otro lado, la descripción en ningún momento establece de manera específica un tipo de catalizador de cromo, por lo que hacerlo en el capítulo reivindicatorio implica una ampliación de la materia objeto de la solicitud.

Así mismo, el examinador objeta la claridad de las reivindicaciones 10 y dependientes, argumentando que el sistema catalizador de óxido de cromo y trimetilsililciclopentadienil litio no se obtiene como se reivindica. Prosigue diciendo que “Lo que se entiende de la descripción es que **el proceso de polimerización comprende [...]**” (Resaltado fuera del texto). Para el solicitante no es claro exactamente qué es lo que el examinador no entiende. En la página 8 de la descripción, segundo párrafo, se explica el método de las reivindicaciones 10 y 11 y no es clara la relación entre este método y el proceso de polimerización, que es algo completamente independiente del proceso de obtención del sistema catalizador. Se le pide respetuosamente al examinador un poco más de claridad en sus objeciones, de lo contrario para el solicitante es extremadamente difícil atender debidamente las mismas.

Prosigue el examinador argumentando que las reivindicaciones 8 y 9 no tienen pleno soporte en la descripción. Nuevamente, como se estableció arriba, nada en la Decisión 486, que regula los procesos de solicitud y estudio de patentes en Colombia, establece los elementos reivindicados deban tener soporte en los ejemplos. Por lo tanto basta con mencionar los elementos en la descripción para que estos tengan el debido sustento. La exigencia del examinador que todo tenga sustento experimental carece de fundamento normativo y debe ser retirada. Por otro lado, como en el caso del catalizador de cromo, la descripción no ofrece

mayor información respecto a estos grupos e incluir cualquier particularidad sería una ampliación de la materia.

En cuanto a los errores de redacción y gramática de la reivindicación 7, para el solicitante no es claro que es lo que le resulta confuso al examinador, por lo que se le pide mayor claridad al momento de presentar objeciones de esta naturaleza. Finalmente, en el nuevo capítulo reivindicatorio adjunto se corrige la reivindicación 18 para ajustar su dependencia a la reivindicación 17.

4. Determinación del estado de la técnica

El examinador establece en su oficio que *“Debido a que esta oficina no está facultada para seleccionar un grupo de invenciones con el fin de practicar la búsqueda en el estado de la técnica [...]”*, para el solicitante no es claro exactamente donde se encuentra la falta de unidad de invención del capítulo reivindicatorio presentado en respuesta a la acción oficial anterior.

Como se puede observar en la primera página del oficio No. 3390, ese Despacho acepta el capítulo reivindicatorio presentado en respuesta al oficio anterior. Esto es aún más claro al analizar las objeciones hechas a la claridad del capítulo reivindicatorio, todas y cada una de las cuales son relacionadas con el capítulo corregido. Por lo tanto, no es claro que tipo de objeciones de unidad de invención encuentra el examinador en el capítulo reivindicatorio corregido que imposibilitan su estudio.

En resumen, me permito decir que gracias a las modificaciones expuestas en el punto 1 de este memorial y los argumentos anteriormente mencionados, la presente solicitud cumple cabalmente con los requisitos de claridad respecto al sistema catalizador expuesto en el capítulo reivindicatorio. Por lo tanto, solicito comedidamente a ese despacho se sirva reconocer estos requisitos y conceder el privilegio de patente de invención a la solicitud en estudio.

Señor Superintendente,



DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

C.C. 41.654.882 de Bogotá

T.P. 20824 del C.S.J.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un sistema de catalizador comprende:
 - a) un catalizador que comprende cromo; y
 - b) un co-catalizador que comprende un compuesto de ciclopentadienilo, fluórenlo, o indenilo, o ciclopentadienilo sustituido, fluórenlo sustituido o indenilo sustituido con un metal que no es de transición.
2. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto con un metal que no es de transición comprende un compuesto de ciclopentadienilo con un metal del Grupo I, un compuesto de ciclopentadienilo con un metal del Grupo II, un compuesto de ciclopentadienilo con un metal del Grupo III, o mezclas de estos.
3. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto con un metal que no es de transición comprende un compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición, un compuesto de fluorenilo con un metal que no es de transición, un compuesto de indenilo con un metal que no es de transición, o mezclas de estos.
4. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición comprende ciclopentadienilo de litio, diciclopentadienilo de magnesio, un trialquilo ciclopentadienilo de aluminio-litio, o combinaciones de estos.
5. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el catalizador comprende un soporte que comprende sílice, alúmina, aluminofosfato, titania, zircona, alúmina, boria, torina, magnesita, o mezclas de estos.
6. El sistema de catalizador de la reivindicación 5, en donde el catalizador se activa en una atmósfera ambiente que contiene oxígeno a una temperatura en un rango de 400° C a 900° C y luego se reduce en monóxido de carbono a una temperatura en un rango de 200° C a 800° C.
7. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde la proporción molar del compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición al cromo está en un rango de 0.001 a 10.
8. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición comprende uno o más sustituyentes.

9. El sistema de catalizador de la reivindicación 8, en donde uno o más sustituyentes comprenden un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo alquilsililo, o combinaciones de estos.
10. Un método para preparar un sistema de catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque comprende poner en contacto un soporte con cromo y con un compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición.
11. El método de la reivindicación 11, en donde dicho contacto del soporte con el compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición comprende impregnar el soporte con una solución que comprende el compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición.
12. El método de la reivindicación 11, en donde dicho contacto del soporte con el compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición comprende introducir de forma separada a un reactor el compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición y el soporte que comprende el cromo.
13. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición y el soporte que comprende el cromo se ponen en contacto continuamente durante un periodo de 1 minuto a 2 horas antes de entrar a un reactor.
14. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición comprende un compuesto de ciclopentadienilo con un metal del Grupo I, un ciclopentadienilo con un metal del Grupo II, un compuesto de ciclopentadienilo con un metal del Grupo III, o mezclas de estos.
15. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición comprende un compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición, un compuesto fluorenilo con un metal que no es de transición, un compuesto indenilo con un metal que no es de transición, o mezclas de estos.
16. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición comprende ciclopentadienilo de litio, diciclopentadienilo de magnesio, un trialquilo ciclopentadienilo de aluminio litio, o combinaciones de estos.

17. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición comprende uno o más sustituyentes.
18. El método de la reivindicación 17, en donde uno o más sustituyentes comprenden un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo alquilsililo, o combinaciones de estos.
19. El método de la reivindicación 11, en donde el soporte comprende sílice, alúmina, aluminofosfato, titania, zircona, alúmina, boria, torina, magnesia, o mezclas de estos.
20. El método de la reivindicación 11, adicionalmente comprende activar el catalizador por vía de calcinación a una temperatura en un rango de 400° C a 1,000° C.
21. El método de la reivindicación 11, adicionalmente comprende reducir el catalizador a una temperatura en un rango de 200° C a 800° C.
22. El método de la reivindicación 22, en donde el catalizador se reduce en la presencia de monóxido de carbono.
23. El método de la reivindicación 11, en donde la proporción molar del compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición al cromo en el catalizador está en el rango de 0.003 a 20.

FORMULARIO ÚNICO DE CONVERSIÓN Y FUSIÓN DE SOLICITUDES

SOLICITUD DE:

1

☐

Conversión

☐

Fusión

☒

Patente de invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Registro de Diseño Industrial

☐

Esquemas de Trazado para Circuitos Integrados

2

SOLICITANTE

Nombre: Nombre: CHEVRON PHILLIPS
CHEMICAL COMPANY LP

Dirección: 10001 Six Pines Drive, The
Woodlands, TX 77380 USA

Nacionalidad o domicilio: The Woodlands, TX,
Estados Unidos

Lugar de constitución: Texas, USA

Teléfono:
E-mail

Fax:

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cúal

Número

3

**REPRESENTANTE O
APODERADO**

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C.

Teléfono: 6181088 **Fax:** 6350824

E. Mail: info@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT:

☐

C.E.

☐

OTRO

☐

NÚMERO: 41.654.882

TP: 20824 CSJ

4. CONVERSIÓN

Expediente No.: _____

De: _____

A: _____

5. DIVISIÓN

Expediente No.: 06.117.732

No. De divisionales: 2

6. FUSIÓN

Expediente No.: _____

Expediente No.: _____

7 Comprobante de pago No. 11-0036257, 11-0036081,10-90.275, 11-0036361, de 15-04-11

☒

Anexos:

Comprobante de pago de la tasa

☒

Poderes si fuese el caso **PROTOCOLO 17398**

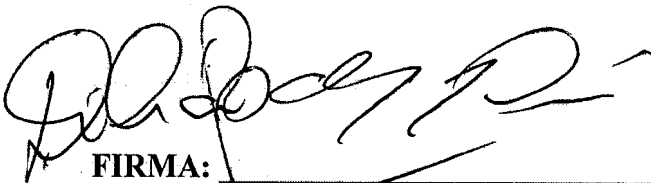
☒

Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.

☒

Copia de las solicitudes Divisionales.

9. NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN



FIRMA:

C.C. 41.654.882 de Bogota **TP** 20824 CSJ

INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA

**DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

EXPEDIENTE N° 06.117.732 A

**TITULO: MÉTODO PAR LA FABRICACIÓN DE UN POLÍMERO
DE OLEFINAS QUE EMPLEA UN SISTEMA DE
CATALIZADORES**

CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL : C08F 10/00, 4/22

SOLICITANTE: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

DOMICILIO: WOODLANDS, TEXAS, ESTADOS UNIDOS

APODERADO: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

Bogotá, 19 DE MAYO DE 2011

CLARKE, MODET & CO. COLOMBIA LTDA

PETITORIO

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL 06.117.732 A

1) SOLICITUD DE:				
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad		
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.		
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP Dirección: 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, TX 77380 USA Nacionalidad o domicilio: The Woodlands, TX, Estados Unidos Lugar de constitución: Texas, USA		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☒ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____	
	Teléfono: _____ Fax: _____ E. Mail: _____			
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ	
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. MCDANIEL, Max, P.; 2. BENHAM, Elizabeth, A.; 3. SECORA, Steven, J.; 4. JENSEN, Michael, D.; 5. COLLINS, Kathy, S. Dirección: 1. 1601 Melmart Drive, Bartlesville, OK 74006 USA; 2. 9310 Katie Grace Circle, Spring, TX 77379 USA; 3. 5932 Martine Lane, Bartlesville, OK 74006 USA; 4. 2008 Skyline Place, Bartlesville, OK 74006 USA; 5. 3915 Silver Lake Drive, Bartlesville, OK 74006 USA Nacionalidad o Domicilio: Todos los anteriores, Estadounidenses			
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/US2005/009669 Fecha: MARZO 24, 2005 Publicación Internacional No. WO2005/108439 Fecha: Nov. 17, 2005				
6) Título (54) <u>MÉTODO PARA LA FABRICACIÓN DE UN POLÍMERO DE OLEFINAS QUE EMPLEA UN SISTEMA DE CATALIZADORES</u>				
7) Clasificación Internacional: C08F 10/00, 4/22				
8) PRIORIDAD	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud	
	SI ☒ NO ☐	Estados Unidos	Abril 22, 2004	10/829,550
		Estados Unidos	Abril 22, 2004	10/829,842
9) Comprobante de pago N°. 11-0036257 de abril 15 de 2011 (copia recibo Nr. 10- 52,342 que obra en el expediente)				
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina				

10)

ANEXOS

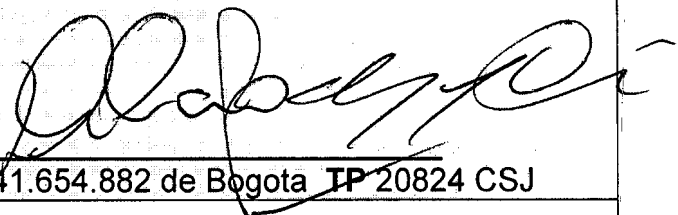
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☒ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros:

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:


C.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta página

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036257

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	431342063	15/04/2011	108.185.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	20.000.00	20.000.00
				\$20.000.00

SON: **VEINTE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 06-117732- -00008-0000

Fecha: 2011-05-19 15:01:24 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 80

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Abril 15 de 2011 - 18:06:37

P-856 12

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 52,342
FECHA : JUNIO 29 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	325811511	28/06/2010	85,900,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN 554,000.00
			TOTAL : \$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE: _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

MÉTODO PARA LA FABRICACIÓN DE UN POLÍMERO DE OLEFINAS QUE EMPLEA UN SISTEMA DE CATALIZADORES

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud de Patente Estadounidense Número de Serie 10/829,550 titulada "Sistemas de Catalizador que Comprenden un Catalizador de Cromo y un Co-catalizador de Ciclopentadienilo con un metal que no es de transición" y la Solicitud de Patente Estadounidense Número de Serie 10/829,842 titulada "Polímeros que Tienen Amplias Distribuciones de Peso Molecular y Métodos para Elaborar los Mismos", ambos presentados en Abril 22, 2004 y ambos incorporados aquí como referencia en su totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona de forma general con catalizadores para polimerizar olefinas, y más particularmente a sistemas de catalizadores que comprenden un catalizador basado en cromo y un co-catalizador de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición. La presente invención se relaciona de forma general adicionalmente como polímeros, y más particularmente con polímeros que tienen distribuciones de relativamente amplio peso molecular y métodos de elaborar los mismos utilizando un catalizador basado en cromo y un co-catalizador de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición.

ANTECEDENTE DE LA INVENCION

La producción de poliolefinas que utilizan catalizadores basados en cromo es bien conocida en la técnica. Se han empleado varios soportes para tales catalizadores basados en cromo. Los soportes de sílice se han utilizado principalmente debido a su capacidad de formar catalizadores de polimerización altamente activos. Otros ejemplos de soportes que se han utilizado para tales catalizadores basados en cromo incluyen alúmina y aluminofosfatos. Los catalizadores basados en cromo soportados se emplean inicialmente en procesos de polimerización de solución. Sin embargo, la polimerización de suspensión llega a ser pronto conocida como la ruta más económica por muchos grados comerciales de poliolefinas utilizando tales catalizadores.

Una poliolefina exhibe varias propiedades físicas y, en particular mecánicas que se afectan grandemente por su distribución de peso molecular (MWD). La distribución de peso molecular se puede determinar por medio de una curva obtenida por cromatografía de permeación de gel (GPC). Puede ser deseable por un parámetro conocido como el índice de polidispersidad (PDI), que indica la amplitud de la distribución de peso molecular y es equivalente con el promedio ponderado de peso molecular de un polímero dividido por el peso molecular de

número promedio del polímero (es decir, M_w/M_n). Una amplitud en la distribución de peso molecular de una poliolefina tiende a mejorar el flujo de la poliolefina cuando esta se procesa en altos índices de corte.

La polimerización de olefinas utilizando catalizadores basados en cromo se desarrolla a menudo en la presencia de hidrógeno para producir poliolefinas que tienen relativamente bajos pesos moleculares. Aunque se puede utilizar hidrógeno para regular el peso molecular, la amplitud de la distribución de peso molecular de una poliolefina tiende a ser limitada por la elección del catalizador. Por lo tanto subsiste la necesidad de desarrollar un sistema de catalizador que se pueda utilizar para producir poliolefinas que tienen distribuciones de peso molecular más amplias. También subsiste la necesidad de distribuciones de peso molecular más amplias de poliolefinas producidas utilizando catalizadores basados en cromo.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Como modalidades de la presente invención, los sistemas de catalizador que incluyen un catalizador que comprende cromo y un co-catalizador se suministran ventajosamente. El co-catalizador incluye un compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición sustituido o no sustituido (Cp). El compuesto Cp con un metal que no es de transición comprende un compuesto Cp de metal del Grupo I, un compuesto Cp de metal del Grupo II, un compuesto Cp de metal del Grupo III, o combinaciones de estos. El grupo Cp del co-catalizador comprende un grupo ciclopentadienilo, un grupo fluorenilo, un grupo indenilo, o combinaciones de estos. El catalizador también comprende un soporte para el cromo tal como un soporte de óxido inorgánico.

Métodos para preparar un catalizador para la polimerización de al menos una olefina se suministran ventajosamente como modalidades de la presente invención. Los métodos para preparar el catalizador incluyen poner en contacto un soporte con cromo y con un compuesto Cp con un metal que no es de transición. En particular, un catalizador que contiene cromo y un soporte se activa al calcinarlo en una atmósfera de oxidación y luego opcionalmente al menos reducirlo parcialmente en una atmósfera de reducción. El catalizador se pone en contacto luego con un compuesto Cp con un metal que no es de transición. En una modalidad, el soporte puede estar en contacto con una solución que comprende el compuesto Cp con un metal que no es de transición antes de la entrada en una zona de reacción. En otra modalidad, el catalizador activado y el compuesto Cp con un metal que no es de transición se puede agregar de forma separada a la zona de reacción.

Métodos de polimerizar al menos una olefina se suministran ventajosamente como modalidades de la presente invención. Los métodos de polimerizar al menos una olefina incluyen poner en contacto con la olefina con un catalizador que comprende cromo y con un co-catalizador que comprende un

compuesto (Cp) de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición. La polimerización se puede desarrollar en la presencia de hidrógeno. Utilizando el co-catalizador en conjunto con el catalizador incrementa varias propiedades, tal como alto índice de carga de fusión (HLMI), el PM, el MN de los polímeros producidos por este método de polimerización.

Como modalidades adicionales de la presente invención, se suministran ventajosamente composiciones de polímero. Las composiciones de polímero producidas por tales métodos descritos aquí tienen varias propiedades únicas. En una modalidad, las composiciones de polímero tienen un M_w mayor de 600,000 g/mol y un HLMI en un rango de 0.01 g/10 min a 10 g/10 min. En otra modalidad, las composiciones de polímero tienen M_w mayor de 4000,000 g/mol y una viscosidad de corte cero (E_0) menor de 10^8 Pa·s. En aún otra modalidad, las composiciones de polímero tienen un parámetro de amplitud reológico mayor de 0.15 y un PDI mayor de 30. Modalidades adicionales incluyen composiciones de polímero que tienen otras propiedades, y artículos de fabricación o artículos de uso final formados a partir de las anteriores composiciones de polímero.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 describe una gráfica que ilustra las distribuciones de peso molecular de resinas de polietileno formadas utilizando un catalizador basado en cromo y diferentes co-catalizadores de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición y de una resina de polietileno formada utilizando un catalizador basado en cromo pero sin co-catalizador.

La figura 2 describe una gráfica que ilustra las distribuciones de peso molecular de resinas de polietileno formadas utilizando un catalizador basado en cromo y concentraciones diferentes de un co-catalizador de magnesio diciticlopentadienilo y de una resina de polietileno formadas utilizando un catalizador basado en cromo y un co-catalizador de trietilamonio.

La figura 3 describe una gráfica que ilustra las distribuciones de peso molecular de dos resinas de polietileno formadas utilizando un catalizador basado en cromo, en donde uno se forma con co-catalizador de litio ciclopentadienilo y uno se forma sin un co-catalizador.

Un sistema de catalizador adecuado para uso en polimerización de olefinas se suministra ventajosamente como una modalidad de la presente invención. El sistema de catalizador incluye al menos un catalizador basado en cromo y al menos un compuesto ciclopentadienilo con un metal que no es de transición (Cp) como un co-catalizador. Una proporción de compuesto Cp con un metal que no es de transición del cromo en el sistema de catalizador puede estar en el rango de 0.001 a 20; alternatively, de 0.001 a 10; alternatively, de 0.003 a 20; alternatively, de 0.01 a 3; o alternatively, de 0.02 a 2. El compuesto Cp con un metal que no es de transición constituye típicamente de 0.01 a 50 ppm

en peso de los contenidos de zona de reacción; alternativamente, de 0.1 a 20 ppm; o alternativamente, de 0.1 10 ppm por peso de los contenidos de una zona de reacción en la que el sistema de catalizador se utiliza para polimerización.

El co-catalizador Cp de metal Cp. Ejemplos de metales sin transición adecuados incluyen un metal del Grupo I tal como litio (Li) y sodio (Na), un metal del Grupo II tal como magnesio (Mg) y un metal de Grupo III tal como aluminio. Ejemplos de grupos Cp adecuados incluyen un grupo ciclopentadienilo, un grupo fluorenilo, o un grupo indenilo. El grupo Cp se puede sustituir o no sustituir. Por ejemplo, el grupo Cp se puede sustituir con un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo alquilsililo, o combinaciones de estos. En una modalidad, el co-catalizador de metal Cp es litio ciclopentadienilo (CpLi), magnesio diciclopentadienilo (Cp_2Mg), un trialquilo ciclopentadienilo aluminio litio, o combinaciones de estos. Si el material es un metal divalente o trivalente, otros aniones puede acompañar el grupo Cp, tal como haluros, alcóxidos, o radicales orgánicos. Por ejemplo, el co-catalizador de metal Cp también puede ser etóxido de magnesio ciclopentadienilo ($\text{CpMgOC}_2\text{H}_5$), dibutil aluminio indenilo ($\text{IndAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$) o cloruro de boro etilo fluorenilo ($\text{FluBClC}_2\text{H}_5$). El co-catalizador Cp de metal también puede ser una sal de complejo de dos metales tal como trietil ciclopentadienil aluminio litio ($\text{LiAlCp}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$).

El catalizador basado en cromo incluye cromo sobre un soporte que sirve como un portador para el cromo. El soporte puede incluir principalmente un óxido inorgánico tal como sílice, alúmina, aluminofosfatos, y mezclas de estos. En una modalidad, el soporte contiene más del 50 por ciento (%) de sílice, alternativamente más del 80% de sílice, por peso del soporte. El soporte puede adicionalmente incluir componentes que no afectan adversamente el sistema de catalizador, tal como titanía, zircona, alúmina, boria, torina, magnesita, y mezclas de estos. El soporte tiene un área de superficie específica y un volumen de poro específico efectivo para suministrar un catalizador activo. Un Instrumento de Distribución de Tamaño de Poro Nitrógeno Autosorb-6 Quantachrome, que está disponible comercialmente de Quantachrome Corporation of Syosset, Nueva York, se puede utilizar para determinar el área de superficie específica (aquí en adelante “área de superficie”) y volumen de poro específico (aquí en adelante “volumen de poro”) del soporte. El área de superficie del soporte puede variar de 100 metros cuadrados por gramo (m^2/g) a 1,000 m^2/g ; alternativamente, de 200 m^2/g a 800 m^2/g ; o alternativamente, de 250 m^2/g a 700 m^2/g . Adicionalmente, el volumen de poro del soporte, es decir, un indicador de la cantidad de líquido que este puede absorber, puede variar de 0.5 centímetros cúbicos por gramo (cc/g) a 3.5 cc/g ; o alternativamente, de 0.1 cc/g a 3 cc/g .

El cromo se puede cargar en un soporte utilizando cualquier método conocido en la técnica. En una modalidad, un cogel coprecipitado de cromo y de uno o más componentes de soporte se hacen. Como se utiliza aquí, el cogel se refiere al producto resultante de la gelación de dos o más componentes. En otra

modalidad, el soporte se impregna con una solución acuosa que contiene compuesto de cromo soluble en agua. Ejemplos de compuestos de cromo solubles en agua incluyen óxido de cromo, trióxido de cromo, acetato de cromo, nitrato de cromo, o combinaciones de estos. En aún otra modalidad, el soporte se impregna con una solución de hidrocarburo en el que un compuesto de cromo se disuelve después de remover agua del soporte por, por ejemplo, secado por rociado o secado azeotrópico. Ejemplos de compuestos de cromo solubles con hidrocarburos incluyen cromato butilo terciario, un compuesto de cromo diareno, cromo (II) bisciclopentadienilo, acetilacetato de cromo, o combinaciones de estos. La cantidad de cromo presente en el catalizador que resulta puede variar de 0.01% a 100% en peso del catalizador; alternatively, de 0.2% a 5%; o alternatively, de 0.5% a 2%.

En una modalidad, los grados de catalizador basados en cromo 963, 964, 969, o combinaciones de estos se pueden obtener a partir de cualquier fuente comercial tal como la división Grace Davison de W.R. Grace & Company of Columbia, Maryland. Especialmente adecuados son aquellos catalizadores que comprenden óxido de cromo soportado por un sílice-titania de alta porosidad como se describe en la Patente Estadounidense No 3,887,494 y 3,119,569, ambas se incorporan aquí como referencia en su totalidad. Por vía de ejemplo, el soporte se puede producir por gelación simultánea de sílice, titania, y cromia. Tal gelación se puede desarrollar al poner en contacto un silicato de metal alcali tal como silicato de sodio con una solución ácida que contiene una sal de titanio tal como solución de sulfato de titanilo de ácido sulfúrico que contiene cromo, formando por lo tanto un cogel, también conocido como un hidrogel. Después de gelación, el cogel se puede madurar en un pH de 7 a 8 durante varias horas a 80° C. Este puede luego ser secado azeotrópicamente en un solvente orgánico tal como hexanol para formar un xerogel. El contenido de titanio de este soporte puede variar de 1% a 10% en peso del catalizador. El área de superficie de este soporte es típicamente 550 m²/g, y el volumen de poro del soporte típicamente está en el rango de 2.2 cc/g a 2.5 cc/g.

Se puede encontrar descripción adicional con respecto a los catalizadores basados en cromo soportados por sílice/titania en las siguientes patentes: Patente Estadounidense Nos. 4,405,501 y 4,436,886, que se relaciona con el proceso de madurez; la Patente Estadounidense Nos. 4,436,883 y 4,392,990, que se relaciona con calcinación N₂; Patente Estadounidense Nos. 4,081,407 y 4,152,503, que se relaciona con secado azeotrópico utilizando hexanol; la Patente Estadounidense No. 4,981,831; Patentes Estadounidenses Nos. 4,294,724, 4,382,022, 4,402,864, y 4,405,768, y 4,424,320, que se relacionan con la titanación; y las Patentes Estadounidenses Nos. 2,825,721, 4,382,022, 4,402,864, 4,405,768, 3,622,521, 3,625,864, que se relacionan con sílice de titania, todas las anteriores patentes se incorporan aquí como referencia en su totalidad. Los catalizadores que soportan aluminofosfato se redesciben en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,364,842, 4,444,965, 4,364,855, 4,504,638, 4,364,854, 4,444,964, 4,444,962, cada una de las cuales se incorpora como referencia aquí en su totalidad. El catalizador que

soporta alúmina fosfatado se describe en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,444,966, 4,397,765, y 4,900,704, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

El catalizador basado en cromo se puede activar utilizando cualquier técnica conocida después de introducir el cromo al soporte. En una modalidad, el catalizador se activa por vía de calcinación al calentarlo en un ambiente de oxidación. Por ejemplo, el soporte se puede calentar en la presencia de aire en una temperatura en el rango de 400° C a 1000° C, alternativamente de 600° C a 900° C. Opcionalmente, la calcinación puede estar seguida por una etapa de reducción. La etapa de reducción se puede desarrollar por, por ejemplo, calentar el soporte en la presencia de monóxido de carbono (CO) en una temperatura en el rango desde 200° C a 800° C. En otra modalidad, el catalizador se activa por vía de un proceso de reducción y reoxidación. Los procesos de reducción y reoxidación adecuados se describen en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,151,122, 4,177,162, 4,247,421, 4,248,735, 4,297,460, 4,397,769, 4,460,756, 4,182,815, 4,277,587, cada uno de los cuales se incorpora como referencia aquí en su totalidad.

En una modalidad, el co-catalizador Cp con un metal que no es de transición se cosoporta con el catalizador basado en cromo. El co-catalizador Cp de metal se carga en el soporte después de activarlo. El co-catalizador Cp se puede combinar con el soporte mediante, por ejemplo, impregnar el catalizador basado en cromo ya activo con una solución orgánica (preferiblemente hidrocarburo) que comprende el co-catalizador Cp de metal. Un reactor de polimerización puede ser alimentado con el catalizador Cr/metal Cp resultante. En otra modalidad, el catalizador basado en cromo activo y el metal Cp sin transición son alimentados de forma separada a una zona de polimerización. En todavía otra modalidad, el catalizador Cr y el compuesto Cp pueden ser alimentados continuamente en un recipiente de contacto en donde ellos reaccionan durante un periodo de 1 minuto a 10 horas, y desde allí los ingredientes que están en contacto alimentan la zona de polimerización. Los dos elementos pueden así ser controlados exacta y continuamente durante la polimerización para determinar la proporción Cp/Cr molar correcta, que en cambio controla las propiedades de polímero. De esta forma se pueden hacer ajustes a la receta de catalizador/co-catalizador según se produzcan los polímeros.

Las composiciones de polímeros se pueden formar al polimerizar al menos un monómero en la presencia del sistema catalizador anterior que comprende un catalizador basado en cromo y un co-catalizador Cp con un metal que no es de transición. Ejemplos de monómeros adecuados incluyen hidrocarburos insaturados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono tal como etileno, propileno, 1-butenio, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-butenio, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y mezclas de estos. El catalizador basado en cromo es particularmente adecuado para producir homopolímeros de polietileno,

y copolímeros de monómero de etileno y comonómero 1-hexano. La densidad de polímero de tales copolímeros se puede controlar al variar la proporción de comonómero a monómero en el reactor.

Cualquier método de polimerización adecuado conocido en la técnica se puede utilizar, tal como polimerización de solución, polimerización de suspensión, y polimerización de fase de gas. Cualquier reactor de polimerización conocido en la técnica es capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir los homopolímeros o copolímeros descritos aquí también se pueden utilizar. Tales reactores pueden comprender reactores de suspensión, reactores de fase de gas, reactores de solución o cualquier combinación de estos. Reactores de fase de gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores tubulares. Reactores de suspensión pueden comprender argollas verticales o argollas horizontales. Los reactores de solución pueden comprender tanques de agitación o reactores de autoclave. Tales reactores se puede combinar en múltiples sistemas de reactor operados en paralelo o en serie.

Cualquier forma conocida en la técnica se puede emplear para poner en contacto el monómero con el catalizador en la zona de reacción. Como se mencionó previamente, el co-catalizador se puede co-soportar con el catalizador, o este puede alternativamente ser introducido de forma separada a una zona de reacción. Métodos de contacto adecuados incluyen lecho fluidizado, lecho de gravitación, y métodos de lecho fijo. En una modalidad, el catalizador y los vapores de co-catalizador se alimentan continuamente en una zona de reacción de precontacto antes de agregar la mezcla en el reactor de polimerización. En esta zona de reacción de precontacto, los dos componentes reaccionan con otro a temperatura que varían de -10°C a 100°C durante tiempos de residencia que varían típicamente de 1 minuto a 2 horas. Después que los dos componentes han entrado en contacto el uno con el otro para la duración específica, la combinación es luego alimentada continuamente dentro del reactor de polimerización.

En una modalidad, la polimerización se lleva a cabo utilizando una pluralidad de reactores de tanque agitado ya sea en serie, paralelo o combinaciones de estos. Diferentes condiciones de reacción se pueden utilizar en diferentes reactores. En otra modalidad, la polimerización se conduce en un reactor de argolla utilizando polimerización de suspensión. Reactores de argolla adecuados se describen en las Patentes Estadounidenses Nos 3,248,179, 5,565,175 y 6,239,235, que se incorporan aquí como referencia en su totalidad. Dentro del reactor de argolla, el catalizador y el co-catalizador se suspenden en un diluyente inerte y se agitan para mantenerlos en suspensión a través del proceso de polimerización. El diluyente es un medio en el que el polímero que se forma no se disuelve fácilmente. En una modalidad, el diluyente es isobutano en el cual el polímero tiende a hincharse menos que en otros diluyentes. Se entenderá que otros diluyentes se puedan utilizar según parezca apropiado por un experto en la técnica. En una modalidad en la que el etileno se polimeriza en el reactor de

argolla, la cantidad de etileno presente está en el rango de 1% a 20% en peso del diluyente, o alternativamente de 3% a 8%. Cuando un comonomero tal como 1-buteno o 1-hexeno se utiliza, este se agrega al reactor en una cantidad suficiente para producir un polímero que tiene una densidad deseada, que usualmente está en el rango de 0.92 a 0.96 g/cc. En un reactor de argolla esta cantidad está típicamente en el rango de 0.1% a 20% en peso del diluyente.

Las condiciones de polimerización de la suspensión se seleccionan para asegurar que el polímero que se produce tenga ciertas propiedades deseadas y este en la forma de partículas sólidas. La polimerización se lleva a cabo deseablemente por debajo de una temperatura en la que el polímero se hincha o va dentro de la solución. Por ejemplo, la temperatura de polimerización puede ser menor de 110° C, alternativamente, en el rango de 50° C a 110° C. el sistema de catalizador se pone en contacto con al menos un monómero en una presión suficiente para mantener el diluyente y al menos una porción del monómero en la fase líquida. Esto es, la presión dentro del reactor de argolla se puede mantener en el rango de 110 psi (758 kPa) a 700 psi (4826 kPa) o mayor. Procesos de polimerización de suspensión adecuados se describen en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,424,341, 4,501,855, y 4,613,484, 4,589,957, 4,737,280, 5,597,892, y 5,575,979, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad. La actividad y la productividad del sistema de catalizador son relativamente altas. Como se utiliza aquí, la actividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado por hora, y a productividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado.

Detalles adicionales con respecto a catalizadores basados en cromo y/o procesos de polimerización de suspensión se pueden encontrar en las Patentes Estadounidenses Nos. 3,887,494, 3,900,457, 3,947,433, 4,053,436, 4,081,407, 4,151,122, 4,294,724, 4,296,001, 4,345,055, 4,364,839, 4,364,841, 4,364,842, 4,364,854, 4,364,855, 4,392,990, 4,397,765, 4,402,864, y 4,405,501, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

De acuerdo con una modalidad, se puede introducir hidrógeno H_2 a la zona de reacción de polimerización para controlar el peso molecular. El H_2 se puede emplear en concentraciones iguales a o menores de 3 mol % basadas en el número total de moles del diluyente en un reactor de argolla, alternativamente de 0.1 mol % a 2 mol %. La polimerización de la olefina en la presencia del co-catalizador y el hidrógeno amplía la distribución de peso molecular del polímero y mejora de forma general las propiedades del polímero. Por ejemplo, el uso del co-catalizador en conjunto con el hidrógeno resulta en un incremento en el índice de fusión (MI) y el índice de fusión de carga alta (HLMI) del polímero producido, mientras el MI y el HLMI del polímero caen cuando se utiliza co-catalizador sin estar presente ningún hidrógeno. Sin pretender estar limitado por la teoría, se cree que la presencia del co-catalizador origina los sitios en el catalizador que usualmente producen polímeros de bajo peso molecular para

convertir a sitios de cromocenilo que rechazan en comonómero, por ejemplo, hexeno, y son más sensibles al H_2 .

Cuando el co-catalizador Cp de metal se incluye en el sistema de catalizador agregado al reactor en la presencia de hidrógeno, el promedio ponderado de peso molecular (M_w) del polímero formado en este se incrementa mientras que el número de peso molecular promedio (M_n) se reduce sustancialmente, según se compara por utilizar el mismo sistema de catalizador que corre de acuerdo con las mismas condiciones de reactor en la presencia de la misma cantidad de hidrógeno, pero sin el co-catalizador Cp de metal. Típicamente, el M_w se puede incrementar mediante igual a o mayor de el 25%; alternativamente, por una cantidad igual a o mayor del 50%; o alternativamente, igual a o mayor del 80%. Incrementos iguales a o mayores que el 100% pueden resultar, dependiendo del tipo de catalizador y la cantidad de catalizador Cp de metal e hidrógeno utilizado. Adicionalmente, el M_n puede disminuir igual a o mayor del 20%; alternativamente, igual a o mayor del 40%; alternativamente igual a o mayor del 50%; o alternativamente, en ocasión igual a o mayor del 60%.

Igualmente, el MI y el HLMI del polímero producido se incrementa cuando el co-catalizador Cp de metal se agrega al reactor al que también se agrega hidrógeno, comparado con el mismo polímero hecho con el mismo catalizador bajo las mismas condiciones de reacción pero en la ausencia de co-catalizador Cp de metal. El MI o HLMI típicamente se incrementa igual a o mayor de el 50%; alternativamente, igual o mayor del 100%; o alternativamente, igual a o mayor del 500%. Ellos se pueden incrementar igual a o mayor de 10 veces, dependiendo del tipo de catalizador, la cantidad de co-catalizador Cp de metal utilizado, y la cantidad de hidrógeno utilizado.

Como modalidades de la presente invención, las composiciones de polímero o resinas producidas que utilizan el catalizador basado en cromo en conjunto con co-catalizadores Cp con un metal que no es de transición que tienen propiedades únicas se suministra ventajosamente. Ejemplos de composiciones de polímero incluyen homopolímeros de polietileno y copolímeros de monómero de etileno y comonómero 1-hexeno. Por ejemplo, las composiciones de polímero tienen un promedio ponderado de peso molecular mayor de 100,000 g/mol. Alternativamente, el M_w puede ser mayor de 250,000 g/mol; alternativamente, más de 400,000 g/mol; alternativamente, mayor de 500,000 g/mol; o alternativamente, mayor de 600,000 g/mol. También, las composiciones de polímero tienen MWD amplio como se indica por los valores del índice de polidispersidad (PDI) mayor de 20. En algunas modalidades, las composiciones de polímero tienen valores PDI, mayores de 30; alternativamente, mayores de 40; alternativamente, mayores de 50; alternativamente, mayor de 70; o alternativamente, mayor de 90.

El peso molecular y las distribuciones de peso molecular de las composiciones de polímero se obtienen utilizando una cromatografía de

permeación de gel de 150 CV Waters con triclorobenceno (TCB) como el solvente que utiliza un índice de flujo de 1 mL/min a una temperatura de 140° C. El TCB se estabiliza utilizando 2,6-Di-*t*-butil-4-metilfenol (BHT) en una concentración de 1.0 g/L. un volumen de inyección de 220 microlitros se utiliza con una concentración de polímero nominal de 0.3 g/L a temperatura ambiente. La muestra de polímero se disuelve en TCB estabilizado al calentarlo de 160 a 170° C durante 20 horas mientras se desarrolla agitación gentil ocasional. La cromatografía de permeación de gel incluye dos columnas HT-6E Waters (7.8 mm x 300 mm). Las columnas se calibran con un polietileno lineal amplio estándar (Chevron Phillips Chemical Company Marlex® BHB resina 5003) para el que se ha determinado el peso molecular.

La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la proporción de corte de tipo energía-ley y Newtoniana para un polímero o la dependencia de frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución de tiempo de relajación de una resina de polímero, que en cambio es una función de la estructura molecular de resina o arquitectura. Asumiendo la regla Cox-Merz, la amplitud reológica se puede calcular al ajustar las curvas de flujo generado en experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica lineal-viscoelástica con un modelo Carreau-Yasuda modificado (CY), que se representa por al siguiente ecuación:

$$E = E_0 \left[1 + (T_\xi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

en donde

E = viscosidad (Pa·s)

$\dot{\gamma}$ = índice de corte (1/s)

“a” = un parámetro de amplitud reológica

T_ξ = tiempo de relajación (s) [describe la ubicación en el tiempo en la región de transición]

E_0 = viscosidad de corte cero (Pa·s) [define la meseta Newtoniana]

n = constante de ley de energía [define la pendiente final de la región de alto índice de corte].

Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de ley de energía se mantiene en un valor constante. Detalles de importancia e interpretación del modelo CY y parámetros 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, Volume 1, Fluid*

Mechanics, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987), cada uno de los cuales se incorpora aquí en su totalidad. Las composiciones de polímero tienen parámetros de amplitud reológica, es decir, el parámetro “a”, mayor de 0.15, como se determina en una temperatura de 190° C. Alternativamente, los parámetros “a” son mayores de 0.18; alternativamente, mayor de 0.19; o alternativamente, mayor de 0.20.

Adicionalmente, los valores de viscosidad de corte cero (E_0) de las composiciones de polímero son menores de 108 Pa·s. En una modalidad, los valores E_0 son mayores de 105 Pa·s y menores de 108 Pa·s. En aún otra modalidad, los valores E_0 mayores de 105 Pa·s y menores de 5×10^7 Pa·s. En todavía otra modalidad, los valores E_0 son mayores de 105 Pa·s y menores de 107 Pa·s. En otra modalidad, los valores E_0 son mayores de 105 Pa·s y menores de 5×10^6 Pa·s.

Las composiciones de polímero que tienen las propiedades descritas previamente se pueden formar en artículos de fabricación o artículos de uso final que utilizan técnicas conocidas en el arte tal como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, enrollado de fibra, termoformado, moldeado o combinaciones de estos. Por ejemplo, una resina de polímero de puede extruir en una lámina, que luego se forma en un artículo de uso final tal como un contenedor, una taza, una bandeja, una estiva, un juguete, o un componente de otro producto. Ejemplos de otros artículos de uso final en el que las resinas de polímero se pueden formar incluyen tubos, tambores, películas, botellas, fibras, y así sucesivamente. Artículos de uso final adicionales serán evidentes para aquellos expertos en la técnica.

En una modalidad, los tubos se forman a partir de las anteriores composiciones de polímero utilizando, por ejemplo, extrusión. Las densidades de los tubos de polímero varían de 0.92 g/cc a 0.97 g/cc. Alternativamente, las densidades varían de 0.93 g/cc a 0.965 g/cc; alternativamente, de 0.94 g/cc a 0.96 g/cc; o alternativamente, de 0.945 g/cc a 0.955 g/cc. La densidad del polímero se determina en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión que se enfría a 15° C por hora y se condiciona durante 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D 1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

El índice de fusión de una resina de polímero representa el índice de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0.0825 pulgadas de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2,160 gramos a 190° C. Adicionalmente, el índice de fusión de carga alta de una resina de polímero representa el índice de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0.0825 pulgadas de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21,600 gramos a 190° C. Los valores MI de los tubos de polímero están en un rango de 0.01 g/10 min a 10 g/10 min, o alternativamente de 0.1 a 10 g/10 min. Alternativamente, los tubos de polímero pueden tener valores MI en el rango de 0.05 g/10 min a 5 g/10 min;

alternativamente, de 0.1 g/10 min a 1.0 g/10 min; o alternativamente, de 0.2 g/10 min a 0.5 g/10 min. Los valores MI se determinan de acuerdo con el ASTM D1238. Los tubos de polímero tienen valores HLMI en el rango de 0.1 a 100 g/10 min; alternativamente, de 1 a 10 g/10 min; alternativamente, de 1 a 50 g/10 min; alternativamente, de 2 a 20 g/10 min; o alternativamente, de 4 a 15 g/10 min. Los valores HLMI se determinan de acuerdo con la condición E ASTM D1238. Adicionalmente, los valores de índice de corte (HLMI/MI) de los tubos de polímero son mayores de 80; alternativamente, mayor de 100; alternativamente, mayor de 150; o alternativamente, mayor de 200.

El ensayo de impacto Charpy es un método para predecir la resistencia del tubo al crecimiento de fisuras rápido a bajas temperaturas. En este ensayo, las barras de plástico moldeadas por compresión se enfrían a varias temperaturas, y se someten a un ensayo de impacto. La temperatura en la que una fisura en una barra de transición de dúctil a falla quebradiza se registra, así como también la energía total en cada temperatura requerida para romper la barra. Detalles del ensayo se pueden encontrar en ASTM F2231. Los resultados se reportan usualmente como 1) el dúctil a temperatura de transición quebradiza T_{db} (es decir, la temperatura crítica Charpy), y 2) la energía específica de rompimiento en una cierta temperatura de referencia, usualmente 0° C, (es decir, la energía de impacto Charpy). El menor el T_{db} y el mayor y la energía de impacto, la mejor resistencia de resina para crecimiento de fisura rápida. Los tubos de polímero descritos aquí tienen un T_{db} bajo menor de 0° C y una energía de impacto Charpy mayor de 50 J/m. Alternativamente, el T_{db} es menor de -5° C; alternativamente, menor de -10° C; o alternativamente, menor de -20° C. Alternativamente, la energía de impacto Charpy es mayor de 75 J/m; alternativamente, mayor de 100 J/m; o alternativamente, mayor de 125 J/m.

La resistencia de un tubo al crecimiento de fisura lento se mide al presurizar una sección de un tubo cortado (ASTM F1474; ISO 13479). La resistencia de un material de tubo para crecimiento de fisura lento es bien estudiado y documentado. Típicamente, la resistencia al lento crecimiento de fisura de los productos de tubo mejora con el incremento del peso molecular, reducción de cristalinidad (o densidad) de la resina de partida, y la ubicación apropiada de ramificaciones de cadena corta en la distribución de peso molecular. La resistencia inherente de un tubo al lento crecimiento de fisuras se mide en ensayos tal como el ensayo de tracción-corte Pensilvania (PENT; ASTM F1473) utilizando especímenes moldeados por compresión. Las barras de muestra se sometan a una carga constante a 80° C hasta que ellas finalmente se rompen. Los tubos de polímero descritos aquí exhiben altos valores Pent de más de 500 horas; alternativamente, más de 700 horas; o alternativamente, más de 1,000.

En otra modalidad, las composiciones de polímero descritas previamente se moldean por soplado en botellas. Los valores MI de las botellas moldeadas por soplado están en el rango de 0.01 a 10 g/10 min; o alternativamente, de 0.1 a 10 g/10 min. Alternativamente, las botellas moldeadas por soplado pueden tener

valores MI en el rango de 0.1 g/10 min a 1 g/10 min; alternatively, de 0.15 g/10 min a 0.5 g/10 min; o alternatively, de 0.18 g/10 min a 0.4 g/10 min. Las botellas moldeadas por soplado también tienen valores HLMI en el rango de 1 a 1,000 g/10 min; alternatively, de 1 a 10 g/10 min; alternatively, de 5 a 100 g/10 min; alternatively, de 10 a 80 g/10 min; alternatively, de 15 a 50 g/10 min; o alternatively, de 18 a 35 g/10 min.

La Resistencia de Fisura por Tensión Ambiental (ESCR) mide una resistencia del polímero para ataque químico y se puede determinar utilizando ASTM D1693, condición A y condición B. para botellas moldeadas por soplado que tienen valores HLMI que varían de 15 a 30 g/10 min y densidades mayores de o igual a 0.952, ambos valores ESCR-A sus valores ESCR-B son mayores de 250; alternatively, mayores de 500; alternatively, mayores de 800; o alternatively, mayores de 1,000.

Un polímero a menudo tiende a hincharse durante la extrusión por moldeo por soplado. El porcentaje en peso de hinchamiento mide la cantidad de resina fundida que se expande inmediatamente que esta sale de la boquilla. Esta es una medida de la "memoria" de la cadena de polímero cuando ellos procuran relajarse y así retomar la forma al polímero. El peso del hinchamiento es un parámetro importante ya que este determina que tan apretado se debe ajustar el espacio de la boquilla para suministrar un peso de botella constante. Si una resina tiene alto peso de hinchamiento, el espacio de la boquilla requerido será más apretado para hacer la parte de peso apropiada. Al hacerlo así, este requerirá mayor tensión para empujar la resina a través de la boquilla que una resina de hinchamiento de peso más bajo. El peso de hinchamiento se define como la proporción del espacio de boquilla al espesor de pared de botella final. Los valores de peso de hinchamiento de las composiciones de polímero descritas aquí usualmente son menores de 700; alternatively, menores de 500; alternatively, menores de 450; o alternatively, menores de 400.

Como un polímero se somete a incremento de índices de corte durante extrusión, este eventualmente se desliza o experimenta una llamada fractura de fusión. En una modalidad, el índice de corte al inicio de la fractura de fusión del polímero moldeado por soplado es mayor 22,000/seg. Alternatively, el índice de corte es mayor de 24,000/seg; alternatively, mayor de 26,000/seg; o alternatively, mayor de 28,000/seg.

EJEMPLOS

La invención ha sido descrita de forma general los siguientes ejemplos se dan como modalidades particulares de la invención y para demostrar la práctica y ventajas de esta. Se entenderá que los ejemplos por vía de ilustración y no se pretende que limiten la especificación o las reivindicaciones que siguen en ninguna forma.

EJEMPLO 1

Un catalizador de óxido de cromo/sílice-titania grado 963 obtenido de W.R Grace Company se activa en aire a 800° C. Para activar el catalizador, se colocan 10 gramos en un tubo de cuarzo de 1.75 pulgadas ajustado con un disco de cuarzo sintetizado en el fondo. Mientras el catalizador se soporta sobre el disco, aire seco se sopla a través del disco en una proporción lineal de 1.6 a 1.8 pies cúbicos estándar (0.045 a 0.051 metros cúbicos) por hora. Se enciende un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y a temperatura se eleva al índice de 400° C por hora a la temperatura indicada, es decir, 800° C. En esta temperatura el catalizador se le permite fluidizar durante tres horas en el aire seco. La temperatura se reduce luego a 350° C en donde el aire se refluye con nitrógeno seco, y luego el catalizador se reduce en la presencia de monóxido de carbono (CO) durante 30 minutos. Después de un reflujo final CO con nitrógeno, el catalizador se recolecta y almacena bajo nitrógeno seco, en donde este se protege de la atmósfera hasta que esté listo para ensayo. A este nunca se le permite experimentar ninguna exposición a la atmósfera.

El catalizador se emplea luego en cuatro series diferentes para polimerizar etileno. Las series de polimerización se hacen en un reactor de acero de 2.2 litros equipado con un agitador marino que corre a 400 rpm. El reactor se rodea por una chaqueta de acero que contiene metanol hirviendo y se conecta a un condensador de acero. El punto de ebullición del metanol se controla al variar la presión del nitrógeno aplicada al condensador y la chaqueta, que permite el control preciso de temperatura hasta de medio grado centígrado, con la ayuda de instrumentos de control electrónico. A menos que se establezca otra cosa, una cantidad pequeña (normalmente 0.01 a 0.10 gramos) del catalizador se carga primero bajo nitrógeno al reactor seco. Luego se agrega 0.6 litros de isobutano líquido al reactor, seguido por una solución que contiene el co-catalizador Cp con un metal que no es de transición, y finalmente por otros 0.6 litros de isobutano. Luego el reactor se calienta hasta 95° C, seguido por la adición de 30 psig (207 kPa) de gas de hidrógeno (H₂). Finalmente se agrega etileno al reactor a una presión fija igual de 550 psig (3792 kPa). La mezcla de reacción se agita durante una hora. Como se consume etileno, más etileno fluido en el reactor para mantener la presión. La actividad se nota al registrar el flujo de etileno en el reactor para mantener la presión establecida.

Después del tiempo asignado, el flujo de etileno se detiene y el reactor se despresuriza lentamente y se abre para recuperar un polvo de polímero granular. En todos los casos, el reactor se limpia sin indicación de ninguna escama de pared, recubrimiento, o las otras formas de incrustaciones. El polvo de polímero se remueve luego y se pesa. La actividad se especifica como gramos de polímero producido por gramo de componente de óxido sólido cargado por hora.

La serie 1 se desarrolla en la ausencia de un co-catalizador, la serie 2 y 3 son series que utilizan cantidades diferentes del trimetilsililciclopentadienil litio

(TMS-Cp-Li) como un co-catalizador, y la serie 4 es una serie que utiliza bisciclopentadienil magnesio (Cp_2Mg) COMO UN co-catalizador. La Tabla 1 adelante suministra detalles con respecto a cada serie y los valores MI, HLMI, HLMI/MI, M_N , M_w , y PDI de la resina de polímero producida en cada serie. Los métodos utilizados para determinar tales valores se describen adelante. Como se muestra en la Tabla 1, los valores MI y HLMI se incrementan sustancialmente cuando se utiliza un co-catalizador Cp con un metal que no es de transición utilizado con H_2 . Cuando se utiliza sin H_2 el índice de fusión actualmente caído, soporta así la teoría de que los sitios de cromocenilo se forman sobre el catalizador cuando el co-catalizador y H_2 se utilizan. Adicionalmente, la amplitud del MWD, es decir, el PDI, se incrementa cuando se utiliza co-catalizador con H_2 .

EJEMPLO 2

Se obtiene un catalizador Cr/sílice-titania grado 969MPI de W.R Grace y se activa en aire a 650°C de la misma forma como se describe en el ejemplo 1. Este se reduce luego en la presencia de CO a una temperatura de 370°C . El catalizador se emplea luego en varias series para polimerizar etileno a 95°C como se describe en el Ejemplo 1. La mayoría pero no todas las series se desarrollan en la presencia de H_2 . Algunas series se desarrollan sin utilizar co-catalizador, y algunas series se desarrollan utilizando co-catalizador Cp_2Mg , uno de los cuales utiliza adicionalmente co-catalizador de trietilamonio (TEA). Otras series se desarrollan utilizando co-catalizador CpLi. La Tabla 2 adelante suministra detalles con respecto a cada serie y los valores MI, HLMI, HLMI/MI, M_N , M_w , y PDI de las resinas de polímero producidas en cada serie. Los métodos utilizados para determinar tales valores se describen adelante. Como se muestra en la Tabla 2, los valores MI y HLMI se incrementan generalmente cuando se utiliza co-catalizador Cp con un metal que no es de transición con H_2 . Adicionalmente, la amplitud del MWD, es decir, el PDI, se incrementa cuando se utiliza el co-catalizador con H_2 .

EJEMPLO 3

Se obtiene un catalizador Cr/sílice-titania grado 963 de W.R Grace Corp se calcina en aire a 650°C como se describió anteriormente en el ejemplo 1. Este se reduce luego en la presencia de CO a una temperatura de 370°C . El catalizador se emplea luego en dos series diferentes para polimerizar etileno como redescrive en el Ejemplo 1. Se desarrolla una serie en la ausencia de un catalizador y en la ausencia de H_2 . La otra serie se desarrolla utilizando Cp_2Mg como un co-catalizador y en la presencia de H_2 . La Tabla 3 adelante suministra detalles con respecto a cada serie y los valores MI, HLMI, HLMI/MI, M_N , M_w , y PDI de la resina de polímero producida en cada serie. Los métodos utilizados para determinar tales valores se describieron anteriormente como se muestra en la Tabla 3, los valores MI y HLMI se incrementan sustancialmente cuando se utiliza co-catalizador Cp_2Mg con H_2 . Adicionalmente, la amplitud del MWD, es decir, el PDI se incrementa cuando se utiliza co-catalizador con H_2 .

EJEMPLO 4

Se obtiene un catalizador grado Cr/sílice-titania 969MPI de W.R Grace Corp y se calcina en aire a 650° C como se describe en el ejemplo 1. El catalizador y 4 ppm de co-catalizador se Cp_2Mg basado en el peso de isobutano agregado se emplean luego en tres series para polimerizar etileno en la presencia de H_2 a 95° C y 30 psig (207 kPa). El catalizador se reduce en la presencia de CO a una temperatura de 371° C antes de dos de tres series. Se utiliza adicionalmente un co-catalizador de trietilamonio en una estas series. El catalizador y los co-catalizadores se suspenden en un diluyente de isobutano dentro de un reactor de argolla de tubo durante estas series diferentes. La Tabla 4 adelante suministra detalles con respecto a cada serie y los valores MI, HLMI, HLMI/MI de las resinas de polímero producidas en cada serie. Los métodos utilizados para determinar tales valores se describieron anteriormente. Estos valores mejorados cuando se utiliza co-catalizador TEA para complementar el catalizador Cp_2Mg . En la serie en la que el catalizador no se ha reducido de antemano, el catalizador exhibe poca actividad. Para las Tablas 1-4, la actividad se expresa en gramos de resina producidas por gramos de catalizador por hora. La productividad se expresa en gramos de resina por gramo de catalizador.

Tabla 1

Serie #	Tratamiento Cp con un metal que no es de transición	Carga de Catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo de Serie (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	M _N (Kg/mol)	M _w (Kg/mol)	PDI
1	Ninguno	0.0452	69.5	74.5	1538	1238	0.12	7.6	63	15.4	165.2	10.7
2	4ppm TMS-Cp-Li	0.1796	279	54	1553	1726	0.18	25.4	141	6.3	367.5	58.2
3	11.3ppm TMS-Cp-Li	0.1176	155	50	1318	1582	0.945	107.6	114	5.1	238.5	46.6
4	4ppm CP ₂ Mg	0.0891	74.5	77.1	836	651	1.58	224.3	142	4.3	255.0	59.3

Tabla 2

Serie #	Tratamiento Cp con un metal que no es de transición	H ₂ psig en Rx	Carga de Catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo de Serie (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	M _N (Kg/mol)	M _w (Kg/mol)	PDI
5	Ninguno	0	0.0536	133	62	2481	2401	0	0.4		32.8	724.4	22.0
6	Ninguno	30	0.0848	267	68	2624	2315	0	0.81		33.4	641.0	19.2
7	1ppm CP ₂ Mg	30	0.1054	208	60	1973	1973	0	0.95		21.7	812.3	37.5
8	2ppm CP ₂ Mg	30	0.1045	143	70	1368	1173	0	2.05		15.6	851.2	54.7
9	4ppm CP ₂ Mg	30	0.0798	61	64	764	717	0	4.6		13.0	753.6	58.0
10	5.4ppm CP ₂ Mg	30	0.1042	50	60	480	480	0.017	6.92	407	10.2	574.9	56.4
11	4ppm CP ₂ Mg + 8 ppm TEA	30	0.0998	105	65	1052	971	0.033	8.7	263	10.4	554.5	53.2
12	6ppm CP ₂ Mg	0	0.0982	50	60	509	509	0	0				
13	1ppm CpLi	30	0.0942	61	68	648	571	0	1.52		20.2	675.4	33.5
14	4ppm CpLi	30	0.1014	27	63	266	254	0	2.84				

Tabla 3

Serie #	Tratamiento Cp con un metal que no es de transición	H ₂ psig en Rx	Carga de Catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo de Serie (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	M _N (Kg/mol)	M _w (Kg/mol)	PDI
15	Ninguno	0	0.0436	168	94	3853	2459	0	0.79		20.2	736.0	36.4
16	1ppm CpzMg	30	0.0566	70	60	1237	1237	0.0254	6.55	258	7.2	838.5	116.3

Tabla 4

Serie #	Reducción CO	Otro catalizador	Carga de Catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo de Serie (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI
17	Ninguno	ninguno	0.0873	2	53	23	26			
18	371C	ninguno	0.0798	61	64	764	717	0	4.6	
19	371C	8 ppm TEA	0.0998	105	65	1052	971	0.033	8.7	263

EJEMPLO 5

Un catalizador de grado Cr/sílice-titania 963 se calcina en aire a 800° C y se reduce en la presencia de CO en una temperatura de 370° C, como se describe en el Ejemplo 1. El catalizador se emplea luego en tres diferentes series para polimerizar etileno en la presencia de H₂ a 95° C y 30 psig (207 kPa), de nuevo como se describe en el Ejemplo 1. Se desarrolla primero una serie utilizando TMS-Cp-Li como el co-catalizador, una segunda serie se desarrolla utilizando el Cp₂Mg como el co-catalizador, y una tercer serie se desarrolla sin utilizar co-catalizador. La figura 1 ilustra las distribuciones de peso molecular de las resinas de polímero producidas en estas series. La amplitud de las distribuciones de peso molecular de las resinas de polímero producidas utilizando co-catalizadores Cp con un metal que no es de transición fueron mayores que las de resina de polímero producidas en la ausencia de tal co-catalizador. Ellas también se cambian a la izquierda, indicando un efecto exagerado de H₂ debido a la influencia del compuesto Cp.

EJEMPLO 6

Se calcina un catalizador Cr/sílice-titania 969MPI en aire a 650° C como se describe en el Ejemplo 1. Esta se reduce luego en la presencia de CO a una temperatura de 370° C. el catalizador se emplea luego H₂ a 95° C y 30 psig (207 kPa), de nuevo como se describe en el Ejemplo 1. Todas las series excepto una se desarrollan utilizando co-catalizadores Cp₂Mg, y una serie adicional se desarrolla utilizando 8 ppm de co-catalizador TEA junto con el co-catalizador Cp₂Mg. La figura 2 ilustra las distribuciones de peso molecular de las resinas de polímero producidas en estas series. De nuevo, la amplitud de las distribuciones de peso molecular de las resinas de polímero producidas utilizando co-catalizadores Cp con un metal que no es de transición fueron mayores que aquellas de resina de polímero producidas en la ausencia de tal co-catalizador. Ellas también se cambian a la izquierda, indicando el efecto del H₂.

EJEMPLO 7

Un catalizador de grado Cr/sílice-titania 9969MPI se calcina en aire a 600° C y se reduce en la presencia de CO a una temperatura de 370° C como se describe en el Ejemplo 1. El catalizador se emplea luego en dos series diferentes para polimerizar etileno en la presencia de H₂ a 95° C y 30 psig (207 kPa) como se describe en el Ejemplo 1. Se desarrolla una primera serie utilizando CpLi como el co-catalizador, y una segunda serie se desarrolla sin utilizar co-catalizador. La figura 3 ilustra las distribuciones de peso molecular de las resinas de polímero producidas en estas series. La amplitud de la distribución de peso molecular de la resina de polímero producida utilizando el co-catalizador CpLi fue ligeramente mayor que aquella de la resina de polímero producida en la ausencia de tal co-catalizador. De nuevo, esta se cambia a la izquierda, indicando que el efecto del H₂ se exagera por el co-catalizador.

EJEMPLO 8

El siguiente procedimiento se sigue para producir resinas de polímero en un reactor de planta piloto. Grandes cantidades de catalizador Cr/sílice-titania grado 964 que en ejemplos anteriores se activa por calcinación en aire a 650° C para uso en un reactor de argolla de 23 galones. Luego 1.5 libras (680 gramos) del catalizador se cargan en un horno de acero inoxidable de 6 pulgadas de diámetro, que se calienta por bobinas eléctricas de calentamiento que lo rodean. El aire seco sube a través de una placa de rejilla de metal sintetizada en una proporción de 0.12 a 0.20 pies lineales (0.036 a 0.06 metros) por segundo para fluidizar el catalizador. El catalizador se calienta a la temperatura deseada, es decir, 650° C en este ejemplo, durante un periodo de 5 horas. Este se mantiene en esta temperatura durante otras 6 horas. El catalizador se le da un tratamiento final en monóxido de carbono (CO) antes de ser descargado del horno y almacenado bajo nitrógeno. Esto se hace con el fin de reducir el cromo hexavalente a su estado divalente. Esto se logra al enfriar el catalizador de 650° C a 370° C mientras se fluidiza el catalizador en aire seco. El aire luego se reemplaza por nitrógeno durante 10 minutos, y luego 10% de CO por volumen del total de gas se agrega. Este tratamiento de CO dura 1 hora, después de lo cual el catalizador se limpia con nitrógeno durante una hora y se enfría a temperatura ambiente y se almacena bajo nitrógeno seco hasta que se utiliza. 65% a 85% del peso de catalizador cargado se recupera. La pérdida de peso fue agua y material muy fino.

Mientras que el catalizador hexavalente original usualmente es naranja o amarillo, este catalizador divalente reducido aparece azul y brilla de forma quimioluminiscente cuando se expone al oxígeno.

El catalizador activado se emplea en varias series con diferentes cantidades de co-catalizador Cp_2Mg para polimerizar etileno que se ha secado sobre alúmina activa. El isobutano líquido que se ha desgasificado por fracción y secado sobre alúmina se utiliza como el diluyente.

El reactor fue una argolla de tubo de diámetro de 15.2 cm llena con líquido y que tiene un volumen de 23 galones (87 litros). La presión del reactor fue de 600 psig (4137 kPa). La temperatura del reactor se varía sobre el rango de 88° C a 94° C. El reactor se opera para tener un tiempo de residencia de 1.25 horas. El catalizador se agrega a través de un alimentador de control bola circulante de 0.35 cc. En condiciones de estado constantes la proporción de alimentación de isobutano fue de 46 L/hr y el índice de alimentación de etileno fue de 30 lbs/hr (13.6 kg/hr). La concentración de etileno en el diluyente fue de 8 a 12 mol%. Se agrega hidrogeno en concentraciones que varían de 0.4 a 1.1 mol% basado en las moles totales del diluyente. Se agrega el co-catalizador Cp_2Mg en concentraciones que varían de 0.25 a 1.1 partes por millón por peso del diluyente. Se agrega el co-catalizador Cp_2Mg como un vapor de hidrocarburo dentro de un recipiente de precontacto dentro del cual el catalizador también se agrega continuamente. El

isobutano fluye a través del recipiente de precontacto que se ajusta de tal forma que el tiempo de contacto entre el catalizador y el co-catalizador es de 20 minutos en promedio. Después de esa cantidad de tiempo, el catalizador que ha hecho contacto y co-catalizador alimentan un reactor. Para evitar la acumulación estática en el reactor, una cantidad pequeña (<5 ppm de diluyente) de agente antiestático STADIS 450 vendido por Octel Corp. Se agrega usualmente. El polímero se remueve del reactor en una proporción de 25 lbs/hora (11.3 kg/hora) y se recubre en una cámara de centelleo. Se utiliza un secador Vulcan para secar el polímero bajo nitrógeno de 60 a 80°C.

Los polímeros producidos en estas series se soplan en películas de 1 mil (0.001 pulgadas) de espesor en una línea de procesamiento de alta densidad. La línea utilizada es un extrusor Davis-Standard de diámetro 1.5 pulgadas con L/D de 24:1, que tiene una temperatura de barril de 210°C a 230°C, una velocidad de tornillo de 30 rpm, y una salida de 17 o 18 libras por hora, que alimenta una boquilla Sano de diámetro de 2 pulgadas que tiene un espacio de 35 mil. Películas de 0.001-0.0005 pulgadas de espesor típico (1 a 0.5 mil) se soplan en una proporción 4:1 de soplado-p y un índice de producción de 65 pies/min. La altura de línea de congelamiento es usualmente 14 pulgadas. Después de enfriamiento, la película se pasa a través de una estructura A con un ancho resultante aplanado de 12.5 pulgadas.

Varias propiedades de las partículas producidas utilizando el co-catalizador Cp_2Mg se ensayan y comparan con las mismas propiedades de una película de 1 mil de espesor (0.001 pulgadas) producida a partir de una resina de película de alta densidad comercial vendida por Chevron Phillips Chemical Company LLC y sus licenciarios como resina TR-130.

Los resultados de estos ensayos se muestran en la tabla 5 adelante. En particular, la densidad y el índice de fusión de cada resina de película se determinan en la forma descrita previamente. Cada película se somete al ensayo de resistencia al impacto de dardo con ASTM D 1709-75. El ensayo de resistencia al impacto de dardo es un método de ensayo estándar para determinar la resistencia al impacto de películas de polietileno. Esta es la energía necesaria para la rotura de una película de un milímetro de espesor luego de impacto de un dardo en caída libre. Este método establece el peso del dardo que cae desde una altura de 26 pulgadas, que origina 50% de muestras por ruptura. Todas menos una de las películas producidas con Cp_2Mg tienen impactos de dardo mayores de o comparables con la película TR-130 producida. Otra medición de espesor de película es la resistencia al impacto Spencer (también conocida como resistencia de impacto de péndulo). La resistencia al impacto Spencer de cada película también se determina de acuerdo con ASTM D 3420. Estos valores de las películas Cp_2Mg producidas fueron mayores que o similares a aquellos de la película TR-130 producidas.

Cada película se sometió adicionalmente a un ensayo de resistencia de rasgado de acuerdo con ASTM D 1922. Este ensayo es un método de ensayo estándar para determinar la propagación de la resistencia al rasgado de una

película de polímero y es una modificación del ensayo de rasgado Elmendorf utilizado para papel. El método determina la energía promedio en gramos requerida para preparar un rasgado de 2.5 pulgadas de la película en la dirección de extrusión de la máquina (MD) o dirección transversal (TD) como se indica. La resistencia al rasgado MD y TD de las películas Cp_2Mg producidas fue sustancialmente mayor que aquellas de las películas TR-130 producidas.

La tabla 5 también muestra la carga de motor en amperios y la presión de boquilla en psig generados mientras se procesa la película. Ellas indican la cantidad de resistencia del polímero fundido ofrecido contra el tornillo. Uno puede ver que los polímeros producidos con un co-catalizador Cp de metal en general procesador con mayor facilidad que el polímero de control, aunque muchos de ellos tienen mayores valores de viscosidad de fusión (mas bajos valores de índice de fusión). La facilidad para procesar puede determinar el índice en el que la película se puede procesar y así la capacidad de una línea de película.

EJEMPLO 9

Como se muestra en la tabla 6, catalizadores Cr/sílice-titania grados 963 y 964 de W.R. Grace se utilizan para producir resinas de polímero en un reactor de planta piloto según se describió anteriormente en el ejemplo 8. los catalizadores se activan a 600°C y 650°C , seguido en muchos casos por la reducción en CO a 370°C . la temperatura del reactor fue de 82 a 91°C , la concentración de etileno fue de 10 a 14% por moles del diluyente, y la concentración de hidrogeno fue de 0.3 a 0.4% por moles del diluyente. Como se indica en la tabla 6, se utiliza un co-catalizador Cp_2Mg en la mayoría de las series en concentraciones que varían de 0.25 a 1 ppm basados en el peso del diluyente. Sin embargo, una serie se desarrolla sin co-catalizador y otra serie se desarrolla con TEB como el co-catalizador.

Las resinas de polímero producidas en esta serie se extruyen en tubos. La extrusión de tubo se desarrolla al fundir y transportar glóbulos de polietileno en una forma anular y solidificar esa forma durante un proceso de enfriamiento. Todos los productos de tubo ensayados en este estudio se miden utilizando un extrusor de tornillo sencillo Estandar Davis de 2 pulgadas (agujero liso) y una temperatura establecida en 220°C sobre el extrusor y la boquilla. Las temperatura se extruyen a 150 lb/hr utilizando un tornillo de Barrera. Las temperaturas de fusión varían de 232 a 238°C . Se utiliza una boquilla de 2 pulgadas. Para enfriar la tubería y “congelar en” las dimensiones deseadas, en enfriamiento se logra durante el uso de varios tanques de agua en donde la tubería se rocía con agua en el exterior de la tubería. Así, el tubo se enfría desde la superficie externa a la superficie interna. Por D2513 “Standard Specification for Thermoplastic Gas Pressure Pipe, Tubing, and Fittings”, la excentricidad de espesor de pared es máxima 12% y la ovalidad máxima es de 5%. Las resinas producidas utilizando co-catalizadores Cp de metal caen dentro de aquellos valores.

Una resina de tubo TR-480 vendida por Chevron Phillips Chemical Company y echa a partir de un catalizador basado en cromo se ensaya como el control. También, una resina de polietileno H516 vendida por Chevron Phillips Chemical Company se ensaya como un control. Esto se hace utilizando un catalizador Ziegler-Natta en un proceso bimodal. Una tercer resina de control se produce utilizando el mismo catalizador pero un co-catalizador diferente, es decir, se utiliza, trietilboro.

Varias propiedades de las tuberías se ensayan, los resultados de estos ensayos se muestran en la tabla 6. El HMLI, la densidad, M_w , M_n y PDI cada resina, y cada temperatura crítica Charpy, energía Charpy, y PENT de cada tubería se ensayan utilizando los métodos descritos previamente. El PENT normalmente se incrementa mientras que la densidad de la resina se reduce. Sin embargo, uno puede ver en la tabla que algunos de los polímeros descritos aquí, a pesar de tener densidades mayores, también tiene mayores valores PENT que las resinas de control que son equivalentes a la resina H516 grado bimodal que es mas difícil de hacer y de procesar en tubos. La temperatura crítica Charpy fue mucho mas baja para los polímeros descritos aquí, que indican alta resistencia a la rápida propagación de fisuras. La energía total adsorbida (impacto Charpy a 25°C) también fue muy alta para todos los polímeros descritos aquí con relación a las resinas de control.

También se realizan ensayos de tensión de aro de selección PE-100 estándar en estos polímeros. En este ensayo, se presuriza una longitud de dos pies de tubería a la presión indicada y luego se sumerge en un baño de agua establecido a una temperatura indicada. La duración de tiempo que cada tubo permanece (el promedio de los tres) se registra luego.

EJEMPLO 10

Un catalizador Cr/sílice-titania grado 964 de W.R. Grace se utiliza para producir resinas de polímero en un reactor de planta piloto como se describió anteriormente en el ejemplo 8. El catalizador se activa a 650°C y reducido en la presencia de CO a una temperatura 370°C. El catalizador se emplea con diferentes cantidades del co-catalizador de Cp_2Mg en varias series para polimerizar etileno de 94 a 102°C en la presencia de 0.3 a 0.4 mol% H₂ basado en el diluyente de isobutano. El contenido de etileno en el reactor fue 10 mol% de etileno basado en el diluyente de isobutano. Los polímeros resultantes y sus propiedades se muestran en la tabla 7.

Los polímeros producidos son útiles para aplicaciones de moldeo por soplado. Se conducen evaluaciones de moldeo por soplado al soplar una botella de un galón (105.1 gramos) en una maquina de moldeo por soplado caliente simple UNILOY 2016 (vendida por Uniloy Milacron Inc.) que utiliza un diámetro de boquilla de 2.5 pulgadas, boquilla divergente de 20 grados, posición acumuladora 32%, tiempo se soplado 8.5 segundos, retardo de soplado 0.10 segundos, retardo presoplado 0.75 segundos y una temperatura de fundido de

45°F. Una velocidad de tornillo recíprocante de 45 rpm se utiliza, que suministra una extrusión de preforma en índice de corte mayor de 10.000/seg a través de la boquilla.

La facilidad del polímero para procesamiento durante el moldeo por soplado se determina utilizando mediciones conocidas. La primera medición, listada como “salida” en la tabla 7, se calcula a partir del tiempo de ciclo de la máquina y el peso de la botella y doblado. Esta medida describe el índice de salida de la botella en libras de polímero por hora en la que la resina en cuestión se moldea por soplado en botellas durante operación normal, y esta podría describir la proporción comercial de producción de botella. La segunda medición es el tiempo del ciclo, es decir, el tiempo necesario para hacer la botella y se mide en segundos. Otra medida de procesamiento fácil es la presión de altura, que mide la presión máxima en la placa de boquilla durante extrusión de la botella. En otras palabras, esta es la presión en la placa de boquilla cuando la botella se está soplando.

Los valores de peso de hinchamiento discutidos previamente para los polímeros durante el moldeo por soplado también se determinan como se muestra en la tabla 7. Otra medida del hinchamiento es el hinchamiento de la boquilla de extrusión o el diámetro de hinchamiento, que es la proporción del diámetro de la forma preliminar al diámetro de boquilla. Estos números se referencian con una resina de polietileno moldeada por soplado comercial estándar conocida como resina MARLEX® 5502BN que se obtiene de Chevron Phillips Chemical Company.

El inicio de la fractura de fusión de cada resina se evalúa en la misma máquina UNILOY al operar el espacio de boquilla y extruir la resina. El índice de corte se incrementa constantemente al incrementar las rpm del tornillo. El inicio fue las rpm en las que la forma preliminar mostró signos visibles de fractura de fusión, tal como una apariencia de piel cuarteada o una superficie distorsionada. Este índice fue luego traducido en el índice de corte listado en la tabla 7. Un valor alto indica que el polímero debe ser procesado a altos niveles sin fractura por fusión.

La resistencia a la fusión por tensión ambiental también se ensaya utilizando 10 botellas de un galón hechas como se describió anteriormente en una máquina UNILOY 2016. Las botellas se llenan con 10% de solución de detergente Orvus-K, tapada, y colocada en un cuarto caliente a 140°F. se anotan las fallas de la botella cada día hasta que se rompe toda, y se calcula el tiempo de falla medio de 50% para cada conjunto.

La tenacidad de la botella de 10 botellas de un galón se mide por el ensayo de impacto Izod (Izod Impact, muesca (kJ/m²): ASTM D256(a)-84). Un número mayor indica mayor tenacidad. Los ensayos de impacto de caída también se desarrollan para medir tenacidad de la botella al llenar botellas de un galón

completamente de agua y luego sellar las botellas por medios de una tapa de rosca. Estas botellas llenas de líquido se dejan caer desde una posición vertical sobre una superficie plana de niveles progresivamente mayores hasta 12 pies de altura o hasta la ruptura de la botella luego del impacto. Se utiliza una nueva botella para cada caída.

Basados en los resultados mostrados en la tabla 7, varias propiedades de las botellas producidas utilizando el co-catalizador Cp_2Mg (los polímeros descritos aquí) se encuentran que son superiores cuando se comparan con las mismas propiedades de las botellas producidas a partir de resina de polietileno MARLEX® HHM 5502BN estándar vendidos por Chevron phillips Chemical Company. Esta resina, que se ha vendido durante 35 años ha llegado a ser un estándar de la industria debido a sus excelentes características de procesamiento. Sin embargo, uno puede ver en la tabla 7 de los tiempos de ciclo, proporción de salida, índice corte de fractura de fusión, y altura de presión que los polímeros descritos aquí se procesan mejor. También uno puede ver que los polímeros descritos aquí tienen propiedades de impacto ESCR superiores. Sus valores ESCR fueron mas de diez veces mayores que aquellos valores de la resina MARLEX® HHM 5502BN. Los polímeros descritos aquí exhiben adicionalmente un menor hinchamiento.

Una resina disponible comercialmente conocida como resina bimodal ALATHON® L54400S, que es vendida por Equistar chemicals, LP, también se compara. Esta resina bimodal es conocida por su alto ESCR. Los resultados en la tabla 7 adelante indican que los polímeros producidos utilizando el co-catalizador Cp de metal también exhiben altos valores ESCR. De hecho, ambos valores ASTM ESCR y la botella ESCR de estos polímeros fue bastante sorprendente. El impacto Izod y las propiedades de caída de botella de los polímeros producidos utilizando el co-catalizador Cp de metal también fueron muy buenos comparados con las resinas de control.

Tabla 5

Resina	1	2	3	4	5	6
Agregado MgCp ₂ (ppm)	0.25	0.25	0.5	1.1	1.1	Comercial TR130
Densidad (g/cc)	0.937	0.936	0.937	0.938	0.934	0.937
MI (g/10 min)	0.31	0.33	0.28	0.29	0.16	0.28
MN (kg/mol)	13.97	10.05	15.67	7.1	10.14	13.8
Mw (kg/mol)	197.49	226.16	114.23	168.41	283.86	227.00
M _w /M _N	14.14	22.50	7.29	23.72	28.0	16.5
Eta(0) (Pa·s)	3.08E+05	5.13E+05	8.65E+05	1.36E+06	2.95E+06	4.56E + 05
Tau (S)	6.75E-01	1.34E+00	2.40E+00	8.07E+00	1.45E+01	1.34
Parámetro CY-"a"	1.75E-01	0.1606	1.55E-01	1.57E-01	0.1473	0.1729
Impacto de Dardo (g)	83	80	90	50	113	81
Impactor Spencer (J)	0.45	0.63	0.48	0.51	0.91	0.45
Resistencia al rasgado MD (g)	63	100	59	89	70	52
Resistencia al rasgado TD (g)	704	712	843	781	918	672
Presión (psi)	1600	1150	1150	1100	1250	1200
Carga motor (amp)	5.7	5.1	5.1	4.1	5.6	5.9

Tabla 6

Muestra	7	8	9	10	11	12	13	14
	964, 650°C	963, 650°C	964, 650°C	964, 650°C	964, 650° C			
Catalizador	CO reducido	CO reducido	CO Reducido	CO reducido	CO reducido	963,600°C	963, 600°C	H516
Agregado CD ₂ Mg	0.25 00m	100m	0.5 00m	100m	100m	ninguno	5 PDm TEB	ZN Bimodal
HLMI (g/l0 min.)	6.7	5.4	6.9	10	11	10	8.5	8
Densidad (glcc)	0.9503	0.9502	0.9497	0.9490	0.9539	0.945	0.9503	0.95
M _w (kg/mol)	377.05	511.37	417.88	466.25	472.18	243.3	319.6	256.5
M _N (kg/mo1)	14.06	10.14	11.42	8.57	7.96	22.5	8.72	20.1
PDI	27	50	37	54	59	16.8	36.7	12.8
Eta(0) (Pa·s)	4.08x10^6	2.62x1^7	5.78x10^6	1.50x1^7	2.49x10^7	1.54x10^6	4.6x10^6	2.74x10^5
Tau (s)	26.8	48	53	269	537	5.2	55	1.9
Parámetro CY-"a"	0.1840	0.1965	0.1918	0.1889	0.1815	0.1629	0.205	0.3093
Temperatura critica °C Charpy	-24.2	-24.3	-25.3	-3.0	-2.4	-3.4	-4.4	-22.0
Energía Total a 23°C (J/m)	128	144	144	98	86	36	69	129
PENT (h)	27 (D)	>750	84 (D)	>750	>750	13	456	>750
Tensión de argolla								
20°C, 12,4 (Mpa)		30,44,67(D)	35,66,92(D)	63,116,157 (D)		1000	36	65
80°C, 5,5 (Mpa)		25,137,163 (D)	130,183,197 (B)	2,3,8(B)		200	22	932

40

Tabla 7

ID de Resina		MARLEX HHM 5502BN	ALATHON LS4400S							
Muestra		15	16	17	18	19	20	21	22	23
Cp ₂ Mg	(ppm)			1.1	0.5	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25
MI	(g/10 min)	0.39	0.34	0.15	0.19	0.21	0.20	0.31	0.31	0.31
HLMI	(g/10 min)	34.98	33.08	22.56	18.81	21.10	16.63	21.44	21.00	19.54
HLMI/MI		89.7	91.3	15M	99.0	100.5	83.2	69.2	67.7	63.0
Densidad	(g/cc)	0.9537	0.9545	0.9530	0.9499	0.9536	0.9535	0.9548	0.9540	0.9541
M _w	(kg/mol)	168.52	191.55	413.7	329.0	340.6	331.1	253.0	230.4	258.2
M _z	(kg/mol)	2143	1869	8788	6748	6617	1112	4233	2937	3783
PDI		8.042	10.475	37.148	24.745	25.730	21.119	14.939	13.993	15.341
E ₀	(Pa·s)	621600	1486000	14280000	1566000	1365000	717700	289400	325600	419000
T _g	(s)	1.348	2.323	15U	5.948	5.338	2.119	0.633	0.6893	0.9632
Parámetro CY-"a"		0.1432	0.1254	0.1348	0.1525	0.1539	0.1667	0.1754	0.1714	0.1689
Muesca Izod	(ft-lb/in)	2.295P	1.572P	1.609P	2.133P	2.237P	2.848P	2. 775P	2. 719P	2.524P
Impacto de Tracción	(ft-lb/in) ²	53.4	71.9	62.0	75.3	69.0	97.0	78.6	75.9	72.4
ESCR A. F50	(hr)	34	142	> 1000	> 1000	> 1000	506	183	269	259
ESCR B. F50	(hr)	31	124	> 1000	> 1000	> 1000	722	154	244	310
Botella ESCR. 10% Joy F50	(hr)	213	165	> 1175	> 1115	> 1175	832	647	991	439
Impacto de caída de botella	(ft)	>12	10.5	10.7	11.5	>12	>12	>12	>12	>12
Peso de parte	(g)	168	161	119	151	153	160	164	151	158

1h

Tiempo de ciclo	(s)	11.7	11.6	15.5	11.4	11.8	11.4	11.4	114	11.5
Espacio de boquilla	(in)	0.0159	0.0200	0.0120	0.0154	0.0151	0.0174	0.0166	0.0161	0.0166
Peso de hinchamiento	(%)	450	320	676	433	429	378	414	408	396
Diámetro de hinchamiento	(%)	33.6	32.4	39.0	36.0	41.6	47.7	48.5	41.7	46.7
Temperatura de fusión	(°F)	381	381	381	381	381	381	382	381	381
Presión de altura	(psi)	5160	4650	5360	5730	5700	5510	5370	5440	5310
Salida	(lb/hr)	113.9	110.1	91.6	109.2	102.8	111.3	114.1	109.2	108.9
Índice de corte	(l/s)	26274	15770	29298	23890	25863	20185	22308	23582	22731

42

Mientras que se han mostrado y descrito modalidades preferidas de la invención, se pueden hacer modificaciones a esta por un experto en la técnica sin apartarse del espíritu y enseñanzas de la invención. Las modalidades descritas aquí solo son de ejemplo, y no se pretenden que sean limitadoras. Muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita aquí son posibles y están dentro del alcance de la invención, el uso del término, “opcionalmente” con respecto a cualquier elemento de una reivindicación se pretende signifique que el elemento sujeto se requiere, o alternatively, no se requiere. Ambas alternativas se pretenden estén dentro del alcance de la reivindicación.

De acuerdo con esto, el alcance de protección no se limita por la descripción establecida anteriormente pero solo se limita por el alcance de las reivindicaciones que siguen, que incluyen todos los equivalentes de la materia objeto de las reivindicaciones, todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan dentro de la especificación como una modalidad de la presente invención. Así, las reivindicaciones son una descripción adicional y están en adición a las modalidades preferidas de la presente invención. La discusión de una referencia aquí no es una admisión de que esta es técnica anterior a la presente invención, especialmente cualquier referencia que pueda 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 aquí se incorporan acá como referencia, para el alcance que ellas suministren de ejemplo, procedimiento, u otros detalles complementarios a aquellos establecidos acá.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímeros que tiene un peso molecular promedio M_w mayor a 100.000 g/mol, un índice de de fusión bajo alta carga (HLMI) en el rango de 4g/10mm a 15g/10mm, una energía de impacto de Charpy mayor a 100 J/m y una viscosidad con cero cizallamiento (E_0) menor a 10^7 Pa.s.
2. La composición de polímeros de la reivindicación 1 que tiene un índice de fusión (MI) en el rango de 0,1g/10mm a 10g/10mm.
3. La composición de polímeros de la reivindicación 1, en donde M_w es mayor a 250.000 g/mol.
4. La composición de polímeros de la reivindicación 1, en donde M_w es mayor a 400.000 g/mol.
5. La composición de polímeros de la reivindicación 1, en donde M_w es mayor a 500.000 g/mol.
6. La composición de polímeros de la reivindicación 1, en donde M_w es mayor a 600.000 g/mol.
7. La composición de polímeros de la reivindicación 1, en donde el E_0 es mayor a 5×10^5 Pa.s.
8. Una composición de polímeros que tiene un parámetro de amplitud reológica mayor a 0,15 y un índice de polidispersidad (PDI) mayor a 20.
9. La composición de polímeros de la reivindicación 8, en donde el PDI es mayor a 30.
10. La composición de polímeros de la reivindicación 8, en donde el PDI es mayor a 40.
11. La composición de polímeros de la reivindicación 8, en donde el PDI es mayor a 50.
12. La composición de polímeros de la reivindicación 8, en donde el PDI es mayor a 70.
13. La composición de polímeros de la reivindicación 8, en donde el PDI es mayor a 90.
14. El polímero de la reivindicación 1, en donde el polímero tiene una temperatura crítica de Charpy menor a -15°C .

INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA

**DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

EXPEDIENTE N° 06.117.732 B

**TITULO: MÉTODO PAR LA FABRICACIÓN DE UN POLÍMERO
DE OLEFINAS QUE EMPLEA UN SUSTEMA DE
CATALIZADORES**

CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL : C08F 10/00, 4/22

SOLICITANTE: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

DOMICILIO: WOODLANDS, TEXAS, ESTADOS UNIDOS

APODERADO: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

Bogotá, 19 DE MAYO DE 2011

CLARKE, MODET & CO. COLOMBIA LTDA

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL 06.117.732 B

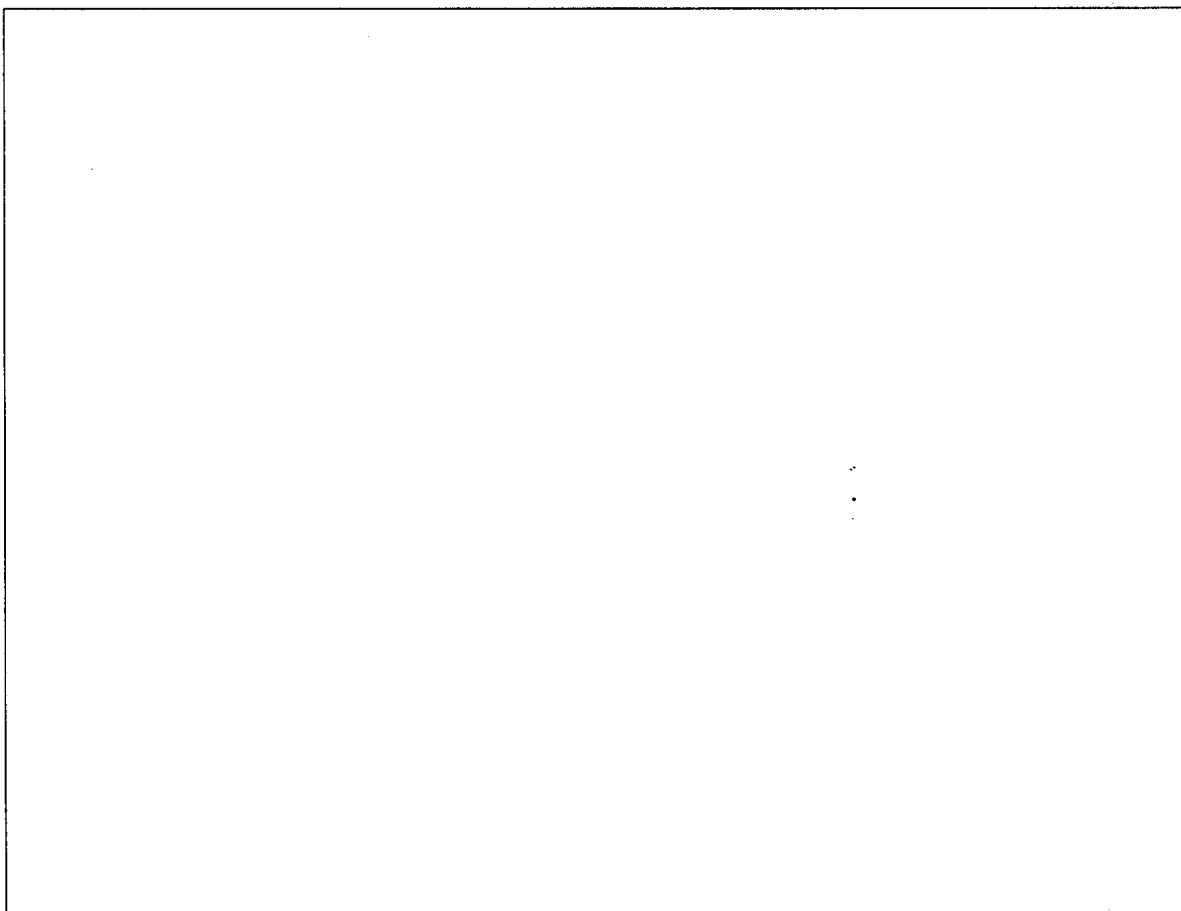
1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capitulo I.		☐ Capitulo II.	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP Dirección: 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, TX 77380 USA Nacionalidad o domicilio: The Woodlands, TX, Estados Unidos Lugar de constitución: Texas, USA		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☒ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Teléfono: _____ Fax: _____ E. Mail: _____		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. MCDANIEL, Max, P.; 2. BENHAM, Elizabeth, A.; 3. SECORA, Steven, J.; 4. JENSEN, Michael, D.; 5. COLLINS, Kathy, S. Dirección: 1. 1601 Melmart Drive, Bartlesville, OK 74006 USA; 2. 9310 Katie Grace Circle, Spring, TX 77379 USA; 3. 5932 Martine Lane, Bartlesville, OK 74006 USA; 4. 2008 Skyline Place, Bartlesville, OK 74006 USA; 5. 3915 Silver Lake Drive, Bartlesville, OK 74006 USA Nacionalidad o Domicilio: Todos los anteriore, Estadounidenses		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/US2005/009669 Fecha: MARZO 24, 2005 Publicación Internacional No. WO2005/108439 Fecha: Nov. 17, 2005			
6) Título (54) MÉTODO PARA LA FABRICACIÓN DE UN POLÍMERO DE OLEFINAS QUE EMPLEA UN SISTEMA DE CATALIZADORES			
7) Clasificación Internacional: C08F 10/00, 4/22			
8) PRIORIDAD	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	Estados Unidos	Abril 22, 2004	10/829,550
	Estados Unidos	Abril 22, 2004	10/829,842
9) Comprobante de pago N°. 11-0036081 de 15 de abril de 2011, 10-90,275 de oct. 26, 2010			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☒ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros:

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:



12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:


C.C. 41/654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036081

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	431342063	15/04/2011	108.185.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1641 S.DISTINTIVO INSCRIPCION AFECTACION (CB.NOMBRE, DOMICIL	289.000.00	289.000.00
				\$289.000.00

SON: **DOSCIENTOS OCHENTA Y NUEVE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 06-117732- -00008-0000

Fecha: 2011-05-19 15:01:24 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 80

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 15 de 2011 - 18:06:31

p-896
46

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 90,275
FECHA : OCTUBRE 26 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 06-117732- -00008-0000

Fecha: 2011-05-19 15:01:24 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 80

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	389368663	25/10/2010	96,705,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	*** S.DISTINTIVO INSCRIPCION AFECTACI	280,000.00
	TOTAL :	\$ 280,000.00

SON: DOSCIENTOS OCHENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

47

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036361

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	431342063	15/04/2011	108.185.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	2.000.00	2.000.00
				\$2.000.00

SON: **DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 06-117732- -00008-0000

Fecha: 2011-05-19 15:01:24 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 80

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 15 de 2011 - 18:06:40

48

MÉTODO PARA LA FABRICACIÓN DE UN POLÍMERO DE OLEFINAS QUE EMPLEA UN SISTEMA DE CATALIZADORES

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud de Patente Estadounidense Número de Serie 10/829,550 titulada "Sistemas de Catalizador que Comprenden un Catalizador de Cromo y un Co-catalizador de Ciclopentadienilo con un metal que no es de transición" y la Solicitud de Patente Estadounidense Número de Serie 10/829,842 titulada "Polímeros que Tienen Amplias Distribuciones de Peso Molecular y Métodos para Elaborar los Mismos", ambos presentados en Abril 22, 2004 y ambos incorporados aquí como referencia en su totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona de forma general con catalizadores para polimerizar olefinas, y más particularmente a sistemas de catalizadores que comprenden un catalizador basado en cromo y un co-catalizador de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición. La presente invención se relaciona de forma general adicionalmente como polímeros, y más particularmente con polímeros que tienen distribuciones de relativamente amplio peso molecular y métodos de elaborar los mismos utilizando un catalizador basado en cromo y un co-catalizador de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición.

ANTECEDENTE DE LA INVENCION

La producción de poliolefinas que utilizan catalizadores basados en cromo es bien conocida en la técnica. Se han empleado varios soportes para tales catalizadores basados en cromo. Los soportes de sílice se han utilizado principalmente debido a su capacidad de formar catalizadores de polimerización altamente activos. Otros ejemplos de soportes que se han utilizado para tales catalizadores basados en cromo incluyen alúmina y aluminofosfatos. Los catalizadores basados en cromo soportados se emplean inicialmente en procesos de polimerización de solución. Sin embargo, la polimerización de suspensión llega a ser pronto conocida como la ruta más económica por muchos grados comerciales de poliolefinas utilizando tales catalizadores.

Una poliolefina exhibe varias propiedades físicas y, en particular mecánicas que se afectan grandemente por su distribución de peso molecular (MWD). La distribución de peso molecular se puede determinar por medio de una curva obtenida por cromatografía de permeación de gel (GPC). Puede ser deseable por un parámetro conocido como el índice de polidispersidad (PDI), que indica la amplitud de la distribución de peso molecular y es equivalente con el promedio ponderado de peso molecular de un polímero dividido por el peso molecular de

número promedio del polímero (es decir, M_w/M_n). Una amplitud en la distribución de peso molecular de una poliolefina tiende a mejorar el flujo de la poliolefina cuando esta se procesa en altos índices de corte.

La polimerización de olefinas utilizando catalizadores basados en cromo se desarrolla a menudo en la presencia de hidrógeno para producir poliolefinas que tienen relativamente bajos pesos moleculares. Aunque se puede utilizar hidrógeno para regular el peso molecular, la amplitud de la distribución de peso molecular de una poliolefina tiende a ser limitada por la elección del catalizador. Por lo tanto subsiste la necesidad de desarrollar un sistema de catalizador que se pueda utilizar para producir poliolefinas que tienen distribuciones de peso molecular más amplias. También subsiste la necesidad de distribuciones de peso molecular más amplias de poliolefinas producidas utilizando catalizadores basados en cromo.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Como modalidades de la presente invención, los sistemas de catalizador que incluyen un catalizador que comprende cromo y un co-catalizador se suministran ventajosamente. El co-catalizador incluye un compuesto de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición sustituido o no sustituido (Cp). El compuesto Cp con un metal que no es de transición comprende un compuesto Cp de metal del Grupo I, un compuesto Cp de metal del Grupo II, un compuesto Cp de metal del Grupo III, o combinaciones de estos. El grupo Cp del co-catalizador comprende un grupo ciclopentadienilo, un grupo fluorenilo, un grupo indenilo, o combinaciones de estos. El catalizador también comprende un soporte para el cromo tal como un soporte de óxido inorgánico.

Métodos para preparar un catalizador para la polimerización de al menos una olefina se suministran ventajosamente como modalidades de la presente invención. Los métodos para preparar el catalizador incluyen poner en contacto un soporte con cromo y con un compuesto Cp con un metal que no es de transición. En particular, un catalizador que contiene cromo y un soporte se activa al calcinarlo en una atmósfera de oxidación y luego opcionalmente al menos reducirlo parcialmente en una atmósfera de reducción. El catalizador se pone en contacto luego con un compuesto Cp con un metal que no es de transición. En una modalidad, el soporte puede estar en contacto con una solución que comprende el compuesto Cp con un metal que no es de transición antes de la entrada en una zona de reacción. En otra modalidad, el catalizador activado y el compuesto Cp con un metal que no es de transición se puede agregar de forma separada a la zona de reacción.

Métodos de polimerizar al menos una olefina se suministran ventajosamente como modalidades de la presente invención. Los métodos de polimerizar al menos una olefina incluyen poner en contacto con la olefina con un catalizador que comprende cromo y con un co-catalizador que comprende un

compuesto (Cp) de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición. La polimerización se puede desarrollar en la presencia de hidrógeno. Utilizando el co-catalizador en conjunto con el catalizador incrementa varias propiedades, tal como alto índice de carga de fusión (HLMI), el PM, el MN de los polímeros producidos por este método de polimerización.

Como modalidades adicionales de la presente invención, se suministran ventajosamente composiciones de polímero. Las composiciones de polímero producidas por tales métodos descritos aquí tienen varias propiedades únicas. En una modalidad, las composiciones de polímero tienen un M_w mayor de 600,000 g/mol y un HLMI en un rango de 0.01 g/10 min a 10 g/10 min. En otra modalidad, las composiciones de polímero tienen M_w mayor de 4000,000 g/mol y una viscosidad de corte cero (E_0) menor de 10^8 Pa·s. En aún otra modalidad, las composiciones de polímero tienen un parámetro de amplitud reológico mayor de 0.15 y un PDI mayor de 30. Modalidades adicionales incluyen composiciones de polímero que tienen otras propiedades, y artículos de fabricación o artículos de uso final formados a partir de las anteriores composiciones de polímero.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 describe una gráfica que ilustra las distribuciones de peso molecular de resinas de polietileno formadas utilizando un catalizador basado en cromo y diferentes co-catalizadores de ciclopentadienilo con un metal que no es de transición y de una resina de polietileno formada utilizando un catalizador basado en cromo pero sin co-catalizador.

La figura 2 describe una gráfica que ilustra las distribuciones de peso molecular de resinas de polietileno formadas utilizando un catalizador basado en cromo y concentraciones diferentes de un co-catalizador de magnesio diciclopentadienilo y de una resina de polietileno formadas utilizando un catalizador basado en cromo y un co-catalizador de trietilamonio.

La figura 3 describe una gráfica que ilustra las distribuciones de peso molecular de dos resinas de polietileno formadas utilizando un catalizador basado en cromo, en donde uno se forma con co-catalizador de litio ciclopentadienilo y uno se forma sin un co-catalizador.

Un sistema de catalizador adecuado para uso en polimerización de olefinas se suministra ventajosamente como una modalidad de la presente invención. El sistema de catalizador incluye al menos un catalizador basado en cromo y al menos un compuesto ciclopentadienilo con un metal que no es de transición (Cp) como un co-catalizador. Una proporción de compuesto Cp con un metal que no es de transición del cromo en el sistema de catalizador puede estar en el rango de 0.001 a 20; alternatively, de 0.001 a 10; alternatively, de 0.003 a 20; alternatively, de 0.01 a 3; o alternatively, de 0.02 a 2. El compuesto Cp con un metal que no es de transición constituye típicamente de 0.01 a 50 ppm

en peso de los contenidos de zona de reacción; alternativamente, de 0.1 a 20 ppm; o alternativamente, de 0.1 10 ppm por peso de los contenidos de una zona de reacción en la que el sistema de catalizador se utiliza para polimerización.

El co-catalizador Cp de metal Cp. Ejemplos de metales sin transición adecuados incluyen un metal del Grupo I tal como litio (Li) y sodio (Na), un metal del Grupo II tal como magnesio (Mg) y un metal de Grupo III tal como aluminio. Ejemplos de grupos Cp adecuados incluyen un grupo ciclopentadienilo, un grupo fluorenilo, o un grupo indenilo. El grupo Cp se puede sustituir o no sustituir. Por ejemplo, el grupo Cp se puede sustituir con un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilarilo, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi, un grupo alquilsililo, o combinaciones de estos. En una modalidad, el co-catalizador de metal Cp es litio ciclopentadienilo (CpLi), magnesio diciclopentadienilo (Cp_2Mg), un trialkilo ciclopentadienilo aluminio litio, o combinaciones de estos. Si el material es un metal divalente o trivalente, otros aniones puede acompañar el grupo Cp, tal como haluros, alcóxidos, o radicales orgánicos. Por ejemplo, el co-catalizador de metal Cp también puede ser etóxido de magnesio ciclopentadienilo ($\text{CpMgOC}_2\text{H}_5$), dibutil aluminio indenilo ($\text{IndAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$) o cloruro de boro etilo fluorenilo ($\text{FluBClC}_2\text{H}_5$). El co-catalizador Cp de metal también puede ser una sal de complejo de dos metales tal como trietil ciclopentadienil aluminio litio ($\text{LiAlCp}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$).

El catalizador basado en cromo incluye cromo sobre un soporte que sirve como un portador para el cromo. El soporte puede incluir principalmente un óxido inorgánico tal como sílice, alúmina, aluminofosfatos, y mezclas de estos. En una modalidad, el soporte contiene más del 50 por ciento (%) de sílice, alternativamente más del 80% de sílice, por peso del soporte. El soporte puede adicionalmente incluir componentes que no afectan adversamente el sistema de catalizador, tal como titania, zircona, alúmina, boria, torina, magnesia, y mezclas de estos. El soporte tiene un área de superficie específica y un volumen de poro específico efectivo para suministrar un catalizador activo. Un Instrumento de Distribución de Tamaño de Poro Nitrógeno Autosorb-6 Quantachrome, que está disponible comercialmente de Quantachrome Corporation of Syosset, Nueva York, se puede utilizar para determinar el área de superficie específica (aquí en adelante “área de superficie”) y volumen de poro específico (aquí en adelante “volumen de poro”) del soporte. El área de superficie del soporte puede variar de 100 metros cuadrados por gramo (m^2/g) a 1,000 m^2/g ; alternativamente, de 200 m^2/g a 800 m^2/g ; o alternativamente, de 250 m^2/g a 700 m^2/g . Adicionalmente, el volumen de poro del soporte, es decir, un indicador de la cantidad de líquido que este puede absorber, puede variar de 0.5 centímetros cúbicos por gramo (cc/g) a 3.5 cc/g ; o alternativamente, de 0.1 cc/g a 3 cc/g .

El cromo se puede cargar en un soporte utilizando cualquier método conocido en la técnica. En una modalidad, un cogel coprecipitado de cromo y de uno o más componentes de soporte se hacen. Como se utiliza aquí, el cogel se refiere al producto resultante de la gelación de dos o más componentes. En otra

modalidad, el soporte se impregna con una solución acuosa que contiene compuesto de cromo soluble en agua. Ejemplos de compuestos de cromo solubles en agua incluyen óxido de cromo, trióxido de cromo, acetato de cromo, nitrato de cromo, o combinaciones de estos. En aún otra modalidad, el soporte se impregna con una solución de hidrocarburo en el que un compuesto de cromo se disuelve después de remover agua del soporte por, por ejemplo, secado por rociado o secado azeotrópico. Ejemplos de compuestos de cromo solubles con hidrocarburos incluyen cromato butilo terciario, un compuesto de cromo diareno, cromo (II) bisciclopentadienilo, acetilacetato de cromo, o combinaciones de estos. La cantidad de cromo presente en el catalizador que resulta puede variar de 0.01% a 100% en peso del catalizador; alternativamente, de 0.2% a 5%; o alternativamente, de 0.5% a 2%.

En una modalidad, los grados de catalizador basados en cromo 963, 964, 969, o combinaciones de estos se pueden obtener a partir de cualquier fuente comercial tal como la división Grace Davison de W.R. Grace & Company of Columbia, Maryland. Especialmente adecuados son aquellos catalizadores que comprenden óxido de cromo soportado por un sílice-titania de alta porosidad como se describe en la Patente Estadounidense No 3,887,494 y 3,119,569, ambas se incorporan aquí como referencia en su totalidad. Por vía de ejemplo, el soporte se puede producir por gelación simultánea de sílice, titania, y cromia. Tal gelación se puede desarrollar al poner en contacto un silicato de metal álcali tal como silicato de sodio con una solución ácida que contiene una sal de titanio tal como solución de sulfato de titanilo de ácido sulfúrico que contiene cromo, formando por lo tanto un cogel, también conocido como un hidrogel. Después de gelación, el cogel se puede madurar en un pH de 7 a 8 durante varias horas a 80° C. Este puede luego ser secado azeotrópicamente en un solvente orgánico tal como hexanol para formar un xerogel. El contenido de titanio de este soporte puede variar de 1% a 10% en peso del catalizador. El área de superficie de este soporte es típicamente 550 m²/g, y el volumen de poro del soporte típicamente está en el rango de 2.2 cc/g a 2.5 cc/g.

Se puede encontrar descripción adicional con respecto a los catalizadores basados en cromo soportados por sílice/titania en las siguientes patentes: Patente Estadounidense Nos. 4,405,501 y 4,436,886, que se relaciona con el proceso de madurez; la Patente Estadounidense Nos. 4,436,883 y 4,392,990, que se relaciona con calcinación N₂; Patente Estadounidense Nos. 4,081,407 y 4,152,503, que se relaciona con secado azeotrópico utilizando hexanol; la Patente Estadounidense No. 4,981,831; Patentes Estadounidenses Nos. 4,294,724, 4,382,022, 4,402,864, y 4,405,768, y 4,424,320, que se relacionan con la titanación; y las Patentes Estadounidenses Nos. 2,825,721, 4,382,022, 4,402,864, 4,405,768, 3,622,521, 3,625,864, que se relacionan con sílice de titania, todas las anteriores patentes se incorporan aquí como referencia en su totalidad. Los catalizadores que soportan aluminofosfato se redesciben en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,364,842, 4,444,965, 4,364,855, 4,504,638, 4,364,854, 4,444,964, 4,444,962, cada una de las cuales se incorpora como referencia aquí en su totalidad. El catalizador que

soporta alúmina fosfatado se describe en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,444,966, 4,397,765, y 4,900,704, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

El catalizador basado en cromo se puede activar utilizando cualquier técnica conocida después de introducir el cromo al soporte. En una modalidad, el catalizador se activa por vía de calcinación al calentarlo en un ambiente de oxidación. Por ejemplo, el soporte se puede calentar en la presencia de aire en una temperatura en el rango de 400° C a 1000° C, alternativamente de 600° C a 900° C. Opcionalmente, la calcinación puede estar seguida por una etapa de reducción. La etapa de reducción se puede desarrollar por, por ejemplo, calentar el soporte en la presencia de monóxido de carbono (CO) en una temperatura en el rango desde 200° C a 800° C. En otra modalidad, el catalizador se activa por vía de un proceso de reducción y reoxidación. Los procesos de reducción y reoxidación adecuados se describen en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,151,122, 4,177,162, 4,247,421, 4,248,735, 4,297,460, 4,397,769, 4,460,756, 4,182,815, 277,587, cada uno de los cuales se incorpora como referencia aquí en su totalidad.

En una modalidad, el co-catalizador Cp con un metal que no es de transición se cosoporta con el catalizador basado en cromo. El co-catalizador Cp de metal se carga en el soporte después de activarlo. El co-catalizador Cp se puede combinar con el soporte mediante, por ejemplo, impregnar el catalizador basado en cromo ya activo con una solución orgánica (preferiblemente hidrocarburo) que comprende el co-catalizador Cp de metal. Un reactor de polimerización puede ser alimentado con el catalizador Cr/metal Cp resultante. En otra modalidad, el catalizador basado en cromo activo y el metal Cp sin transición son alimentados de forma separada a una zona de polimerización. En todavía otra modalidad, el catalizador Cr y el compuesto Cp pueden ser alimentados continuamente en un recipiente de contacto en donde ellos reaccionan durante un periodo de 1 minuto a 10 horas, y desde allí los ingredientes que están en contacto alimentan la zona de polimerización. Los dos elementos pueden así ser controlados exacta y continuamente durante la polimerización para determinar la proporción Cp/Cr molar correcta, que en cambio controla las propiedades de polímero. De esta forma se pueden hacer ajustes a la receta de catalizador/co-catalizador según se produzcan los polímeros.

Las composiciones de polímeros se pueden formar al polimerizar al menos un monómero en la presencia del sistema catalizador anterior que comprende un catalizador basado en cromo y un co-catalizador Cp con un metal que no es de transición. Ejemplos de monómeros adecuados incluyen hidrocarburos insaturados que tienen de 2 a 20 átomos de carbono tal como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y mezclas de estos. El catalizador basado en cromo es particularmente adecuado para producir homopolímeros de polietileno,

y copolímeros de monómero de etileno y comonómero 1-hexano. La densidad de polímero de tales copolímeros se puede controlar al variar la proporción de comonómero a monómero en el reactor.

Cualquier método de polimerización adecuado conocido en la técnica se puede utilizar, tal como polimerización de solución, polimerización de suspensión, y polimerización de fase de gas. Cualquier reactor de polimerización conocido en la técnica es capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir los homopolímeros o copolímeros descritos aquí también se pueden utilizar. Tales reactores pueden comprender reactores de suspensión, reactores de fase de gas, reactores de solución o cualquier combinación de estos. Reactores de fase de gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores tubulares. Reactores de suspensión pueden comprender argollas verticales o argollas horizontales. Los reactores de solución pueden comprender tanques de agitación o reactores de autoclave. Tales reactores se puede combinar en múltiples sistemas de reactor operados en paralelo o en serie.

Cualquier forma conocida en la técnica se puede emplear para poner en contacto el monómero con el catalizador en la zona de reacción. Como se mencionó previamente, el co-catalizador se puede cosoportar con el catalizador, o este puede alternativamente ser introducido de forma separada a una zona de reacción. Métodos de contacto adecuados incluyen lecho fluidizado, lecho de gravitación, y métodos de lecho fijo. En una modalidad, el catalizador y los vapores de co-catalizador se alimentan continuamente en una zona de reacción de precontacto antes de agregar la mezcla en el reactor de polimerización. En esta zona de reacción de precontacto, los dos componentes reaccionan con otro a temperatura que varían de -10°C a 100°C durante tiempos de residencia que varían típicamente de 1 minuto a 2 horas. Después que los dos componentes han entrado en contacto el uno con el otro para la duración específica, la combinación es luego alimentada continuamente dentro del reactor de polimerización.

En una modalidad, la polimerización se lleva a cabo utilizando una pluralidad de reactores de tanque agitado ya sea en serie, paralelo o combinaciones de estos. Diferentes condiciones de reacción se pueden utilizar en diferentes reactores. En otra modalidad, la polimerización se conduce en un reactor de argolla utilizando polimerización de suspensión. Reactores de argolla adecuados se describen en las Patentes Estadounidenses Nos 3,248,179, 5,565,175 y 6,239,235, que se incorporan aquí como referencia en su totalidad. Dentro del reactor de argolla, el catalizador y el co-catalizador se suspenden en un diluyente inerte y se agitan para mantenerlos en suspensión a través del proceso de polimerización. El diluyente es un medio en el que el polímero que se forma no se disuelve fácilmente. En una modalidad, el diluyente es isobutano en el cual el polímero tiende a hincharse menos que en otros diluyentes. Se entenderá que otros diluyentes se puedan utilizar según parezca apropiado por un experto en la técnica. En una modalidad en la que el etileno se polimeriza en el reactor de

argolla, la cantidad de etileno presente está en el rango de 1% a 20% en peso del diluyente, o alternativamente de 3% a 8%. Cuando un comonómero tal como 1-buteno o 1-hexeno se utiliza, este se agrega al reactor en una cantidad suficiente para producir un polímero que tiene una densidad deseada, que usualmente está en el rango de 0.92 a 0.96 g/cc. En un reactor de argolla esta cantidad está típicamente en el rango de 0.1% a 20% en peso del diluyente.

Las condiciones de polimerización de la suspensión se seleccionan para asegurar que el polímero que se produce tenga ciertas propiedades deseadas y este en la forma de partículas sólidas. La polimerización se lleva a cabo deseablemente por debajo de una temperatura en la que el polímero se hincha o va dentro de la solución. Por ejemplo, la temperatura de polimerización puede ser menor de 110° C, alternativamente, en el rango de 50° C a 110° C. el sistema de catalizador se pone en contacto con al menos un monómero en una presión suficiente para mantener el diluyente y al menos una porción del monómero en la fase líquida. Esto es, la presión dentro del reactor de argolla se puede mantener en el rango de 110 psi (758 kPa) a 700 psi (4826 kPa) o mayor. Procesos de polimerización de suspensión adecuados se describen en las Patentes Estadounidenses Nos. 4,424,341, 4,501,855, y 4,613,484, 4,589,957, 4,737,280, 5,597,892, y 5,575,979, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad. La actividad y la productividad del sistema de catalizador son relativamente altas. Como se utiliza aquí, la actividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado por hora, y a productividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado.

Detalles adicionales con respecto a catalizadores basados en cromo y/o procesos de polimerización de suspensión se pueden encontrar en las Patentes Estadounidenses Nos. 3,887,494, 3,900,457, 3,947,433, 4,053,436, 4,081,407, 4,151,122, 4,294,724, 4,296,001, 4,345,055, 4,364,839, 4,364,841, 4,364,842, 4,364,854, 4,364,855, 4,392,990, 4,397,765, 4,402,864, y 4,405,501, cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

De acuerdo con una modalidad, se puede introducir hidrógeno H_2 a la zona de reacción de polimerización para controlar el peso molecular. El H_2 se puede emplear en concentraciones iguales a o menores de 3 mol % basadas en el número total de moles del diluyente en un reactor de argolla, alternativamente de 0.1 mol % a 2 mol %. La polimerización de la olefina en la presencia del co-catalizador y el hidrógeno amplía la distribución de peso molecular del polímero y mejora de forma general las propiedades del polímero. Por ejemplo, el uso del co-catalizador en conjunto con el hidrógeno resulta en un incremento en el índice de fusión (MI) y el índice de fusión de carga alta (HLMI) del polímero producido, mientras el MI y el HLMI del polímero caen cuando se utiliza co-catalizador sin estar presente ningún hidrógeno. Sin pretender estar limitado por la teoría, se cree que la presencia del co-catalizador origina los sitios en el catalizador que usualmente producen polímeros de bajo peso molecular para

convertir a sitios de cromocenilo que rechazan en comonómero, por ejemplo, hexeno, y son más sensibles al H_2 .

Cuando el co-catalizador Cp de metal se incluye en el sistema de catalizador agregado al reactor en la presencia de hidrógeno, el promedio ponderado de peso molecular (M_w) del polímero formado en este se incrementa mientras que el número de peso molecular promedio (M_n) se reduce sustancialmente, según se compara por utilizar el mismo sistema de catalizador que corre de acuerdo con las mismas condiciones de reactor en la presencia de la misma cantidad de hidrógeno, pero sin el co-catalizador Cp de metal. Típicamente, el M_w se puede incrementar mediante igual a o mayor de el 25%; alternativamente, por una cantidad igual a o mayor del 50%; o alternativamente, igual a o mayor del 80%. Incrementos iguales a o mayores que el 100% pueden resultar, dependiendo del tipo de catalizador y la cantidad de catalizador Cp de metal e hidrógeno utilizado. Adicionalmente, el M_n puede disminuir igual a o mayor del 20%; alternativamente, igual a o mayor del 40%; alternativamente igual a o mayor del 50%; o alternativamente, en ocasión igual a o mayor del 60%.

Igualmente, el MI y el HLMI del polímero producido se incrementa cuando el co-catalizador Cp de metal se agrega al reactor al que también se agrega hidrógeno, comparado con el mismo polímero hecho con el mismo catalizador bajo las mismas condiciones de reacción pero en la ausencia de co-catalizador Cp de metal. El MI o HLMI típicamente se incrementa igual a o mayor de el 50%; alternativamente, igual o mayor del 100%; o alternativamente, igual a o mayor del 500%. Ellos se pueden incrementar igual a o mayor de 10 veces, dependiendo del tipo de catalizador, la cantidad de co-catalizador Cp de metal utilizado, y la cantidad de hidrógeno utilizado.

Como modalidades de la presente invención, las composiciones de polímero o resinas producidas que utilizan el catalizador basado en cromo en conjunto con co-catalizadores Cp con un metal que no es de transición que tienen propiedades únicas se suministra ventajosamente. Ejemplos de composiciones de polímero incluyen homopolímeros de polietileno y copolímeros de monómero de etileno y comonómero 1-hexeno. Por ejemplo, las composiciones de polímero tienen un promedio ponderado de peso molecular mayor de 100,000 g/mol. Alternativamente, el M_w puede ser mayor de 250,000 g/mol; alternativamente, más de 400,000 g/mol; alternativamente, mayor de 500,000 g/mol; o alternativamente, mayor de 600,000 g/mol. También, las composiciones de polímero tienen MWD amplio como se indica por los valores del índice de polidispersidad (PDI) mayor de 20. En algunas modalidades, las composiciones de polímero tienen valores PDI, mayores de 30; alternativamente, mayores de 40; alternativamente, mayores de 50; alternativamente, mayor de 70; o alternativamente, mayor de 90.

El peso molecular y las distribuciones de peso molecular de las composiciones de polímero se obtienen utilizando una cromatografía de

permeación de gel de 150 CV Waters con triclorobenceno (TCB) como el solvente que utiliza un índice de flujo de 1 mL/min a una temperatura de 140° C. El TCB se estabiliza utilizando 2,6-Di-*t*-butil-4-metilfenol (BHT) en una concentración de 1.0 g/L. un volumen de inyección de 220 microlitros se utiliza con una concentración de polímero nominal de 0.3 g/L a temperatura ambiente. La muestra de polímero se disuelve en TCB estabilizado al calentarlo de 160 a 170° C durante 20 horas mientras se desarrolla agitación gentil ocasional. La cromatografía de permeación de gel incluye dos columnas HT-6E Waters (7.8 mm x 300 mm). Las columnas se calibran con un polietileno lineal amplio estándar (Chevron Phillips Chemical Company Marlex® BHB resina 5003) para el que se ha determinado el peso molecular.

La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la proporción de corte de tipo energía-ley y Newtoniana para un polímero o la dependencia de frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución de tiempo de relajación de una resina de polímero, que en cambio es una función de la estructura molecular de resina o arquitectura. Asumiendo la regla Cox-Merz, la amplitud reológica se puede calcular al ajustar las curvas de flujo generado en experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica lineal-viscoelástica con un modelo Carreau-Yasuda modificado (CY), que se representa por al siguiente ecuación:

$$E = E_0 \left[1 + (T_\xi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

en donde

E = viscosidad (Pa·s)

$\dot{\gamma}$ = índice de corte (1/s)

“ a ” = un parámetro de amplitud reológica

T_ξ = tiempo de relajación (s) [describe la ubicación en el tiempo en la región de transición]

E_0 = viscosidad de corte cero (Pa·s) [define la meseta Newtoniana]

n = constante de ley de energía [define la pendiente final de la región de alto índice de corte].

Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de ley de energía se mantiene en un valor constante. Detalles de importancia e interpretación del modelo CY y parámetros 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, Volume 1, Fluid*

Mechanics, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987), cada uno de los cuales se incorpora aquí en su totalidad. Las composiciones de polímero tienen parámetros de amplitud reológica, es decir, el parámetro “a”, mayor de 0.15, como se determina en una temperatura de 190° C. Alternativamente, los parámetros “a” son mayores de 0.18; alternativamente, mayor de 0.19; o alternativamente, mayor de 0.20.

Adicionalmente, los valores de viscosidad de corte cero (E_0) de las composiciones de polímero son menores de 108 Pa·s. En una modalidad, los valores E_0 son mayores de 105 Pa·s y menores de 108 Pa·s. En aún otra modalidad, los valores E_0 mayores de 105 Pa·s y menores de 5×10^7 Pa·s. En todavía otra modalidad, los valores E_0 son mayores de 105 Pa·s y menores de 107 Pa·s. En otra modalidad, los valores E_0 son mayores de 105 Pa·s y menores de 5×10^6 Pa·s.

Las composiciones de polímero que tienen las propiedades descritas previamente se pueden formar en artículos de fabricación o artículos de uso final que utilizan técnicas conocidas en el arte tal como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, enrollado de fibra, termoformado, moldeado o combinaciones de estos. Por ejemplo, una resina de polímero de puede extruir en una lámina, que luego se forma en un artículo de uso final tal como un contenedor, una taza, una bandeja, una estiva, un juguete, o un componente de otro producto. Ejemplos de otros artículos de uso final en el que las resinas de polímero se pueden formar incluyen tubos, tambores, películas, botellas, fibras, y así sucesivamente. Artículos de uso final adicionales serán evidentes para aquellos expertos en la técnica.

En una modalidad, los tubos se forman a partir de las anteriores composiciones de polímero utilizando, por ejemplo, extrusión. Las densidades de los tubos de polímero varían de 0.92 g/cc a 0.97 g/cc. Alternativamente, las densidades varían de 0.93 g/cc a 0.965 g/cc; alternativamente, de 0.94 g/cc a 0.96 g/cc; o alternativamente, de 0.945 g/cc a 0.955 g/cc. La densidad del polímero se determina en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión que se enfría a 15° C por hora y se condiciona durante 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D 1505 y ASTM D1928, procedimiento C.

El índice de fusión de una resina de polímero representa el índice de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0.0825 pulgadas de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2,160 gramos a 190° C. Adicionalmente, el índice de fusión de carga alta de una resina de polímero representa el índice de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0.0825 pulgadas de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21,600 gramos a 190° C. Los valores MI de los tubos de polímero están en un rango de 0.01 g/10 min a 10 g/10 min, o alternativamente de 0.1 a 10 g/10 min. Alternativamente, los tubos de polímero pueden tener valores MI en el rango de 0.05 g/10 min a 5 g/10 min;

alternativamente, de 0.1 g/10 min a 1.0 g/10 min; o alternativamente, de 0.2 g/10 min a 0.5 g/10 min. Los valores MI se determinan de acuerdo con el ASTM D1238. Los tubos de polímero tienen valores HLMI en el rango de 0.1 a 100 g/10 min; alternativamente, de 1 a 10 g/10 min; alternativamente, de 1 a 50 g/10 min; alternativamente, de 2 a 20 g/10 min; o alternativamente, de 4 a 15 g/10 min. Los valores HLMI se determinan de acuerdo con la condición E ASTM D1238. Adicionalmente, los valores de índice de corte (HLMI/MI) de los tubos de polímero son mayores de 80; alternativamente, mayor de 100; alternativamente, mayor de 150; o alternativamente, mayor de 200.

El ensayo de impacto Charpy es un método para predecir la resistencia del tubo al crecimiento de fisuras rápido a bajas temperaturas. En este ensayo, las barras de plástico moldeadas por compresión se enfrían a varias temperaturas, y se someten a un ensayo de impacto. La temperatura en la que una fisura en una barra de transición de dúctil a falla quebradiza se registra, así como también la energía total en cada temperatura requerida para romper la barra. Detalles del ensayo se pueden encontrar en ASTM F2231. Los resultados se reportan usualmente como 1) el dúctil a temperatura de transición quebradiza T_{db} (es decir, la temperatura crítica Charpy), y 2) la energía específica de rompimiento en una cierta temperatura de referencia, usualmente 0° C, (es decir, la energía de impacto Charpy). El menor el T_{db} y el mayor y la energía de impacto, la mejor resistencia de resina para crecimiento de fisura rápida. Los tubos de polímero descritas aquí tienen un T_{db} bajo menor de 0° C y una energía de impacto Charpy mayor de 50 J/m. Alternativamente, el T_{db} es menor de -5° C; alternativamente, menor de -10° C; o alternativamente, menor de -20° C. Alternativamente, la energía de impacto Charpy es mayor de 75 J/m; alternativamente, mayor de 100 J/m; o alternativamente, mayor de 125 J/m.

La resistencia de un tubo al crecimiento de fisura lento se mide al presurizar una sección de un tubo cortado (ASTM F1474; ISO 13479). La resistencia de un material de tubo para crecimiento de fisura lento es bien estudiado y documentado. Típicamente, la resistencia al lento crecimiento de fisura de los productos de tubo mejora con el incremento del peso molecular, reducción de cristalinidad (o densidad) de la resina de partida, y la ubicación apropiada de ramificaciones de cadena corta en la distribución de peso molecular. La resistencia inherente de un tubo al lento crecimiento de fisuras se mide en ensayos tal como el ensayo de tracción-corte Pensilvania (PENT; ASTM F1473) utilizando especímenes moldeados por compresión. Las barras de muestra se sometan a una carga constante a 80° C hasta que ellas finalmente se rompen. Los tubos de polímero descritos aquí exhiben altos valores Pent de más de 500 horas; alternativamente, más de 700 horas; o alternativamente, más de 1,000.

En otra modalidad, las composiciones de polímero descritas previamente se moldean por soplado en botellas. Los valores MI de las botellas moldeadas por soplado están en el rango de 0.01 a 10 g/10 min; o alternativamente, de 0.1 a 10 g/10 min. Alternativamente, las botellas moldeadas por soplado pueden tener

valores MI en el rango de 0.1 g/10 min a 1 g/10 min; alternatively, de 0.15 g/10 min a 0.5 g/10 min; o alternatively, de 0.18 g/10 min a 0.4 g/10 min. Las botellas moldeadas por soplado también tienen valores HLMI en el rango de 1 a 1,000 g/10 min; alternatively, de 1 a 10 g/10 min; alternatively, de 5 a 100 g/10 min; alternatively, de 10 a 80 g/10 min; alternatively, de 15 a 50 g/10 min; o alternatively, de 18 a 35 g/10 min.

La Resistencia de Fisura por Tensión Ambiental (ESCR) mide una resistencia del polímero para ataque químico y se puede determinar utilizando ASTM D1693, condición A y condición B. para botellas moldeadas por soplado que tienen valores HLMI que varían de 15 a 30 g/10 min y densidades mayores de o igual a 0.952, ambos valores ESCR-A sus valores ESCR-B son mayores de 250; alternatively, mayores de 500; alternatively, mayores de 800; o alternatively, mayores de 1,000.

Un polímero a menudo tiende a hincharse durante la extrusión por moldeo por soplado. El porcentaje en peso de hinchamiento mide la cantidad de resina fundida que se expande inmediatamente que esta sale de la boquilla. Esta es una medida de la "memoria" de la cadena de polímero cuando ellos procuran relajarse y así retomar la forma al polímero. El peso del hinchamiento es un parámetro importante ya que este determina que tan apretado se debe ajustar el espacio de la boquilla para suministrar un peso de botella constante. Si una resina tiene alto peso de hinchamiento, el espacio de la boquilla requerido será más apretado para hacer la parte de peso apropiada. Al hacerlo así, este requerirá mayor tensión para empujar la resina a través de la boquilla que una resina de hinchamiento de peso más bajo. El peso de hinchamiento se define como la proporción del espacio de boquilla al espesor de pared de botella final. Los valores de peso de hinchamiento de las composiciones de polímero descritas aquí usualmente son menores de 700; alternatively, menores de 500; alternatively, menores de 450; o alternatively, menores de 400.

Como un polímero se somete a incremento de índices de corte durante extrusión, este eventualmente se desliza o experimenta una llamada fractura de fusión. En una modalidad, el índice de corte al inicio de la fractura de fusión del polímero moldeado por soplado es mayor 22,000/seg. Alternatively, el índice de corte es mayor de 24,000/seg; alternatively, mayor de 26,000/seg; o alternatively, mayor de 28,000/seg.

EJEMPLOS

La invención ha sido descrita de forma general los siguientes ejemplos se dan como modalidades particulares de la invención y para demostrar la práctica y ventajas de esta. Se entenderá que los ejemplos por vía de ilustración y no se pretende que limiten la especificación o las reivindicaciones que siguen en ninguna forma.

EJEMPLO 1

Un catalizador de óxido de cromo/sílice-titania grado 963 obtenido de W.R Grace Company se activa en aire a 800° C. Para activar el catalizador, se colocan 10 gramos en un tubo de cuarzo de 1.75 pulgadas ajustado con un disco de cuarzo sintetizado en el fondo. Mientras el catalizador se soporta sobre el disco, aire seco se sopla a través del disco en una proporción lineal de 1.6 a 1.8 pies cúbicos estándar (0.045 a 0.051 metros cúbicos) por hora. Se enciende un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y a temperatura se eleva al índice de 400° C por hora a la temperatura indicada, es decir, 800° C. En esta temperatura el catalizador se le permite fluidizar durante tres horas en el aire seco. La temperatura se reduce luego a 350° C en donde el aire se refluye con nitrógeno seco, y luego el catalizador se reduce en la presencia de monóxido de carbono (CO) durante 30 minutos. Después de un reflujo final CO con nitrógeno, el catalizador se recolecta y almacena bajo nitrógeno seco, en donde este se protege de la atmósfera hasta que esté listo para ensayo. A este nunca se le permite experimentar ninguna exposición a la atmósfera.

El catalizador se emplea luego en cuatro series diferentes para polimerizar etileno. Las series de polimerización se hacen en un reactor de acero de 2.2 litros equipado con un agitador marino que corre a 400 rpm. El reactor se rodea por una chaqueta de acero que contiene metanol hirviendo y se conecta a un condensador de acero. El punto de ebullición del metanol se controla al variar la presión del nitrógeno aplicada al condensador y la chaqueta, que permite el control preciso de temperatura hasta de medio grado centígrado, con la ayuda de instrumentos de control electrónico. A menos que se establezca otra cosa, una cantidad pequeña (normalmente 0.01 a 0.10 gramos) del catalizador se carga primero bajo nitrógeno al reactor seco. Luego se agrega 0.6 litros de isobutano líquido al reactor, seguido por una solución que contiene el co-catalizador Cp con un metal que no es de transición, y finalmente por otros 0.6 litros de isobutano. Luego el reactor se calienta hasta 95° C, seguido por la adición de 30 psig (207 kPa) de gas de hidrógeno (H₂). Finalmente se agrega etileno al reactor a una presión fija igual de 550 psig (3792 kPa). La mezcla de reacción se agita durante una hora. Como se consume etileno, más etileno fluido en el reactor para mantener la presión. La actividad se nota al registrar el flujo de etileno en el reactor para mantener la presión establecida.

Después del tiempo asignado, el flujo de etileno se detiene y el reactor se despresuriza lentamente y se abre para recuperar un polvo de polímero granular. En todos los casos, el reactor se limpia sin indicación de ninguna escama de pared, recubrimiento, o las otras formas de incrustaciones. El polvo de polímero se remueve luego y se pesa. La actividad se especifica como gramos de polímero producido por gramo de componente de óxido sólido cargado por hora.

La serie 1 se desarrolla en la ausencia de un co-catalizador, la serie 2 y 3 son series que utilizan cantidades diferentes del trimetilsililciclopentadienil litio

(TMS-Cp-Li) como un co-catalizador, y la serie 4 es una serie que utiliza bisciclopentadienil magnesio (Cp_2Mg) COMO UN co-catalizador. La Tabla 1 adelante suministra detalles con respecto a cada serie y los valores MI, HLMI, HLMI/MI, M_N , M_w , y PDI de la resina de polímero producida en cada serie. Los métodos utilizados para determinar tales valores se describen adelante. Como se muestra en la Tabla 1, los valores MI y HLMI se incrementan sustancialmente cuando se utiliza un co-catalizador Cp con un metal que no es de transición utilizado con H_2 . Cuando se utiliza sin H_2 el índice de fusión actualmente caído, soporta así la teoría de que los sitios de cromocenilo se forman sobre el catalizador cuando el co-catalizador y H_2 se utilizan. Adicionalmente, la amplitud del MWD, es decir, el PDI, se incrementa cuando se utiliza co-catalizador con H_2 .

EJEMPLO 2

Se obtiene un catalizador Cr/sílice-titania grado 969MPI de W.R Grace y se activa en aire a 650°C de la misma forma como se describe en el ejemplo 1. Este se reduce luego en la presencia de CO a una temperatura de 370°C . El catalizador se emplea luego en varias series para polimerizar etileno a 95°C como se describe en el Ejemplo 1. La mayoría pero no todas las series se desarrollan en la presencia de H_2 . Algunas series se desarrollan sin utilizar co-catalizador, y algunas series se desarrollan utilizando co-catalizador Cp_2Mg , uno de los cuales utiliza adicionalmente co-catalizador de trietilamonio (TEA). Otras series se desarrollan utilizando co-catalizador CpLi. La Tabla 2 adelante suministra detalles con respecto a cada serie y los valores MI, HLMI, HLMI/MI, M_N , M_w , y PDI de las resinas de polímero producidas en cada serie. Los métodos utilizados para determinar tales valores se describen adelante. Como se muestra en la Tabla 2, los valores MI y HLMI se incrementan generalmente cuando se utiliza co-catalizador Cp con un metal que no es de transición con H_2 . Adicionalmente, la amplitud del MWD, es decir, el PDI, se incrementa cuando se utiliza el co-catalizador con H_2 .

EJEMPLO 3

Se obtiene un catalizador Cr/sílice-titania grado 963 de W.R Grace Corp se calcina en aire a 650°C como se describió anteriormente en el ejemplo 1. Este se reduce luego en la presencia de CO a una temperatura de 370°C . El catalizador se emplea luego en dos series diferentes para polimerizar etileno como redescrive en el Ejemplo 1. Se desarrolla una serie en la ausencia de un catalizador y en la ausencia de H_2 . La otra serie se desarrolla utilizando Cp_2Mg como un co-catalizador y en la presencia de H_2 . La Tabla 3 adelante suministra detalles con respecto a cada serie y los valores MI, HLMI, HLMI/MI, M_N , M_w , y PDI de la resina de polímero producida en cada serie. Los métodos utilizados para determinar tales valores se describieron anteriormente como se muestra en la Tabla 3, los valores MI y HLMI se incrementan sustancialmente cuando se utiliza co-catalizador Cp_2Mg con H_2 . Adicionalmente, la amplitud del MWD, es decir, el PDI se incrementa cuando se utiliza co-catalizador con H_2 .

EJEMPLO 4

Se obtiene un catalizador grado Cr/sílice-titania 969MPI de W.R Grace Corp y se calcina en aire a 650° C como se describe en el ejemplo 1. El catalizador y 4 ppm de co-catalizador se Cp_2Mg basado en el peso de isobutano agregado se emplean luego en tres series para polimerizar etileno en la presencia de H_2 a 95° C y 30 psig (207 kPa). El catalizador se reduce en la presencia de CO a una temperatura de 371° C antes de dos de tres series. Se utiliza adicionalmente un co-catalizador de trietilamonio en una estas series. El catalizador y los co-catalizadores se suspenden en un diluyente de isobutano dentro de un reactor de argolla de tubo durante estas series diferentes. La Tabla 4 adelante suministra detalles con respecto a cada serie y los valores MI, HLMI, HLMI/MI de las resinas de polímero producidas en cada serie. Los métodos utilizados para determinar tales valores se describieron anteriormente. Estos valores mejorados cuando se utiliza co-catalizador TEA para complementar el catalizador Cp_2Mg . En la serie en la que el catalizador no se ha reducido de antemano, el catalizador exhibe poca actividad. Para las Tablas 1-4, la actividad se expresa en gramos de resina producidas por gramos de catalizador por hora. La productividad se expresa en gramos de resina por gramo de catalizador.

Tabla 1

Serie #	Tratamiento Cp con un metal que no es de transición	Carga de Catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo de Serie (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	M _N (Kg/mol)	M _w (Kg/mol)	PDI
1	Ninguno	0.0452	69.5	74.5	1538	1238	0.12	7.6	63	15.4	165.2	10.7
2	4ppm TMS-Cp-Li	0.1796	279	54	1553	1726	0.18	25.4	141	6.3	367.5	58.2
3	11.3ppm TMS-Cp-Li	0.1176	155	50	1318	1582	0.945	107.6	114	5.1	238.5	46.6
4	4ppm CP ₂ Mg	0.0891	74.5	77.1	836	651	1.58	224.3	142	4.3	255.0	59.3

Tabla 2

Serie #	Tratamiento Cp con un metal que no es de transición	H ₂ psig en Rx	Carga de Catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo de Serie (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	M _N (Kg/mol)	M _w (Kg/mol)	PDI
5	Ninguno	0	0.0536	133	62	2481	2401	0	0.4		32.8	724.4	22.0
6	Ninguno	30	0.0848	267	68	2624	2315	0	0.81		33.4	641.0	19.2
7	1ppm CP ₂ Mg	30	0.1054	208	60	1973	1973	0	0.95		21.7	812.3	37.5
8	2ppm CP ₂ Mg	30	0.1045	143	70	1368	1173	0	2.05		15.6	851.2	54.7
9	4ppm CP ₂ Mg	30	0.0798	61	64	764	717	0	4.6		13.0	753.6	58.0
10	5.4ppm CP ₂ Mg	30	0.1042	50	60	480	480	0.017	6.92	407	10.2	574.9	56.4
11	4ppm CP ₂ Mg + 8 ppm TEA	30	0.0998	105	65	1052	971	0.033	8.7	263	10.4	554.5	53.2
12	6ppm CP ₂ Mg	0	0.0982	50	60	509	509	0	0				
13	1ppm CpLi	30	0.0942	61	68	648	571	0	1.52		20.2	675.4	33.5
14	4ppm CpLi	30	0.1014	27	63	266	254	0	2.84				

Tabla 3

Serie #	Tratamiento Cp con un metal que no es de transición	H ₂ psig en Rx	Carga de Catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo de Serie (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI	M _N (Kg/mol)	M _w (Kg/mol)	PDI
15	Ninguno	0	0.0436	168	94	3853	2459	0	0.79		20.2	736.0	36.4
16	1ppm CpzMg	30	0.0566	70	60	1237	1237	0.0254	6.55	258	7.2	838.5	116.3

Tabla 4

Serie #	Reducción CO	Otro catalizador	Carga de Catalizador (g)	Rendimiento (g)	Tiempo de Serie (min)	Prod. (g/g)	Actividad (g/g/h)	MI (g/10 min)	HLMI (g/10 min)	HLMI/MI
17	Ninguno	ninguno	0.0873	2	53	23	26			
18	371C	ninguno	0.0798	61	64	764	717	0	4.6	
19	371C	8 ppm TEA	0.0998	105	65	1052	971	0.033	8.7	263

EJEMPLO 5

Un catalizador de grado Cr/sílice-titania 963 se calcina en aire a 800° C y se reduce en la presencia de CO en una temperatura de 370° C, como se describe en el Ejemplo 1. El catalizador se emplea luego en tres diferentes series para polimerizar etileno en la presencia de H₂ a 95° C y 30 psig (207 kPa), de nuevo como se describe en el Ejemplo 1. Se desarrolla primero una serie utilizando TMS-Cp-Li como el co-catalizador, una segunda serie se desarrolla utilizando el Cp₂Mg como el co-catalizador, y una tercer serie se desarrolla sin utilizar co-catalizador. La figura 1 ilustra las distribuciones de peso molecular de las resinas de polímero producidas en estas series. La amplitud de las distribuciones de peso molecular de las resinas de polímero producidas utilizando co-catalizadores Cp con un metal que no es de transición fueron mayores que las de resina de polímero producidas en la ausencia de tal co-catalizador. Ellas también se cambian a la izquierda, indicando un efecto exagerado de H₂ debido a la influencia del compuesto Cp.

EJEMPLO 6

Se calcina un catalizador Cr/sílice-titania 969MPI en aire a 650° C como se describe en el Ejemplo 1. Esta se reduce luego en la presencia de CO a una temperatura de 370° C. el catalizador se emplea luego H₂ a 95° C y 30 psig (207 kPa), de nuevo como se describe en el Ejemplo 1. Todas las series excepto una se desarrollan utilizando co-catalizadores Cp₂Mg, y una serie adicional se desarrolla utilizando 8 ppm de co-catalizador TEA junto con el co-catalizador Cp₂Mg. La figura 2 ilustra las distribuciones de peso molecular de las resinas de polímero producidas en estas series. De nuevo, la amplitud de las distribuciones de peso molecular de las resinas de polímero producidas utilizando co-catalizadores Cp con un metal que no es de transición fueron mayores que aquellas de resina de polímero producidas en la ausencia de tal co-catalizador. Ellas también se cambian a la izquierda, indicando el efecto del H₂.

EJEMPLO 7

Un catalizador de grado Cr/sílice-titania 9969MPI se calcina en aire a 600° C y se reduce en la presencia de CO a una temperatura de 370° C como se describe en el Ejemplo 1. El catalizador se emplea luego en dos series diferentes para polimerizar etileno en la presencia de H₂ a 95° C y 30 psig (207 kPa) como se describe en el Ejemplo 1. Se desarrolla una primera serie utilizando CpLi como el co-catalizador, y una segunda serie se desarrolla sin utilizar co-catalizador. La figura 3 ilustra las distribuciones de peso molecular de las resinas de polímero producidas en estas series. La amplitud de la distribución de peso molecular de la resina de polímero producida utilizando el co-catalizador CpLi fue ligeramente mayor que aquella de la resina de polímero producida en la ausencia de tal co-catalizador. De nuevo, esta se cambia a la izquierda, indicando que el efecto del H₂ se exagera por el co-catalizador.

EJEMPLO 8

El siguiente procedimiento se sigue para producir resinas de polímero en un reactor de planta piloto. Grandes cantidades de catalizador Cr/sílice-titania grado 964 que en ejemplos anteriores se activa por calcinación en aire a 650° C para uso en un reactor de argolla de 23 galones. Luego 1.5 libras (680 gramos) del catalizador se cargan en un horno de acero inoxidable de 6 pulgadas de diámetro, que se calienta por bobinas eléctricas de calentamiento que lo rodean. El aire seco sube a través de una placa de rejilla de metal sintetizada en una proporción de 0.12 a 0.20 pies lineales (0.036 a 0.06 metros) por segundo para fluidizar el catalizador. El catalizador se calienta a la temperatura deseada, es decir, 650° C en este ejemplo, durante un periodo de 5 horas. Este se mantiene en esta temperatura durante otras 6 horas. El catalizador se le da un tratamiento final en monóxido de carbono (CO) antes de ser descargado del horno y almacenado bajo nitrógeno. Esto se hace con el fin de reducir el cromo hexavalente a su estado divalente. Esto se logra al enfriar el catalizador de 650° C a 370° C mientras se fluidiza el catalizador en aire seco. El aire luego se reemplaza por nitrógeno durante 10 minutos, y luego 10% de CO por volumen del total de gas se agrega. Este tratamiento de CO dura 1 hora, después de lo cual el catalizador se limpia con nitrógeno durante una hora y se enfría a temperatura ambiente y se almacena bajo nitrógeno seco hasta que se utiliza. 65% a 85% del peso de catalizador cargado se recupera. La pérdida de peso fue agua y material muy fino.

Mientras que el catalizador hexavalente original usualmente es naranja o amarillo, este catalizador divalente reducido aparece azul y brilla de forma quimioluminiscente cuando se expone al oxígeno.

El catalizador activado se emplea en varias series con diferentes cantidades de co-catalizador Cp_2Mg para polimerizar etileno que se ha secado sobre alúmina activa. El isobutano líquido que se ha desgasificado por fracción y secado sobre alúmina se utiliza como el diluyente.

El reactor fue una argolla de tubo de diámetro de 15.2 cm llena con líquido y que tiene un volumen de 23 galones (87 litros). La presión del reactor fue de 600 psig (4137 kPa). La temperatura del reactor se varía sobre el rango de 88° C a 94° C. El reactor se opera para tener un tiempo de residencia de 1.25 horas. El catalizador se agrega a través de un alimentador de control bola circulante de 0.35 cc. En condiciones de estado constantes la proporción de alimentación de isobutano fue de 46 L/hr y el índice de alimentación de etileno fue de 30 lbs/hr (13.6 kg/hr). La concentración de etileno en el diluyente fue de 8 a 12 mol%. Se agrega hidrogeno en concentraciones que varían de 0.4 a 1.1 mol% basado en las moles totales del diluyente. Se agrega el co-catalizador Cp_2Mg en concentraciones que varían de 0.25 a 1.1 partes por millón por peso del diluyente. Se agrega el co-catalizador Cp_2Mg como un vapor de hidrocarburo dentro de un recipiente de precontacto dentro del cual el catalizador también se agrega continuamente. El

isobutano fluye a través del recipiente de precontacto que se ajusta de tal forma que el tiempo de contacto entre el catalizador y el co-catalizador es de 20 minutos en promedio. Después de esa cantidad de tiempo, el catalizador que ha hecho contacto y co-catalizador alimentan un reactor. Para evitar la acumulación estática en el reactor, una cantidad pequeña (<5 ppm de diluyente) de agente antiestático STADIS 450 vendido por Octel Corp. Se agrega usualmente. El polímero se remueve del reactor en una proporción de 25 lbs/hora (11.3 kg/hora) y se recubre en una cámara de centelleo. Se utiliza un secador Vulcan para secar el polímero bajo nitrógeno de 60 a 80°C.

Los polímeros producidos en estas series se soplan en películas de 1 mil (0.001 pulgadas) de espesor en una línea de procesamiento de alta densidad. La línea utilizada en un extrusor Davis-Standard de diámetro 1.5 pulgadas con L/D de 24:1, que tiene una temperatura de barril de 210°C a 230°C, una velocidad de tornillo de 30 rpm, y una salida de 17 o 18 libras por hora, que alimenta una boquilla Sano de diámetro de 2 pulgadas que tiene un espacio de 35 mil. Películas de 0.001-0.0005 pulgadas de espesor típico (1 a 0.5 mil) se soplan en una proporción 4:1 de soplado-p y un índice de producción de 65 pies/min. La altura de línea de congelamiento de usualmente 14 pulgadas. Después de enfriamiento, la película se pasa a través de una estructura A con un ancho resultante aplanado de 12.5 pulgadas.

Varias propiedades de las partículas producidas utilizando el co-catalizador Cp_2Mg se ensayan y comparan con las mismas propiedades de una película de 1 mil de espesor (0.001 pulgadas) producida a partir de una resina de película de alta densidad comercial vendida por Chevron Phillips Chemical Company LLC y sus licenciarios como resina TR-130.

Los resultados de estos ensayos se muestran en la tabla 5 adelante. En particular, la densidad y el índice de fusión de cada resina de película se determinan en la forma descrita previamente. Cada película se somete al ensayo de resistencia al impacto de dardo con ASTM D 1709-75. El ensayo de resistencia al impacto de dardo es un método de ensayo estándar para determinar la resistencia al impacto de películas de polietileno. Esta es la energía necesaria para la rotura de una película de un milímetro de espesor luego de impacto de un dardo en caída libre. Este método establece el peso del dardo que cae desde una altura de 26 pulgadas, que origina 50% de muestras por ruptura. Todas menos una de la películas producida con Cp_2Mg tienen impactos de dardo mayores de o comparables con la película TR-130 producida. Otra medición de espesor de película es la resistencia al impacto Spencer (también conocida como resistencia de impacto de péndulo). La resistencia al impacto Spencer de cada película también se determina de acuerdo con ASTM D 3420. Estos valores de las películas Cp_2Mg producidas fueron mayores que o similares a aquellos de la película TR-130 producidas.

Cada película se sometió adicionalmente a un ensayo de resistencia de rasgado de acuerdo con ASTM D 1922. Este ensayo es un método de ensayo estándar para determinar la propagación de la resistencia al rasgado de una

película de polímero y es una modificación del ensayo de rasgado Elmendorf utilizado para papel. El método determina la energía promedio en gramos requerida para preparar un rasgado de 2.5 pulgadas de la película en la dirección de extrusión de la máquina (MD) o dirección transversal (TD) como se indica. La resistencia al rasgado MD y TD de las películas Cp_2Mg producidas fue sustancialmente mayor que aquellas de las películas TR-130 producidas.

La tabla 5 también muestra la carga de motor en amperios y la presión de boquilla en psig generados mientras se procesa la película. Ellas indican la cantidad de resistencia del polímero fundido ofrecido contra el tornillo. Uno puede ver que los polímeros producidos con un co-catalizador Cp de metal en general procesador con mayor facilidad que el polímero de control, aunque muchos de ellos tienen mayores valores de viscosidad de fusión (mas bajos valores de índice de fusión). La facilidad para procesar puede determinar el índice en el que la película se puede procesar y así la capacidad de una línea de película.

EJEMPLO 9

Como se muestra en la tabla 6, catalizadores Cr/sílice-titania grados 963 y 964 de W.R. Grace se utilizan para producir resinas de polímero en un reactor de planta piloto según se describió anteriormente en el ejemplo 8. los catalizadores se activan a 600°C y 650°C , seguido en muchos casos por la reducción en CO a 370°C . la temperatura del reactor fue de 82 a 91°C , la concentración de etileno fue de 10 a 14% por moles del diluyente, y la concentración de hidrogeno fue de 0.3 a 0.4% por moles del diluyente. Como se indica en la tabla 6, se utiliza un co-catalizador Cp_2Mg en la mayoría de las series en concentraciones que varían de 0.25 a 1 ppm basados en el peso del diluyente. Sin embargo, una serie se desarrolla sin co-catalizador y otra serie se desarrolla con TEB como el co-catalizador.

Las resinas de polímero producidas en esta serie se extruyen en tubos. La extrusión de tubo se desarrolla al fundir y transportar glóbulos de polietileno en una forma anular y solidificar esa forma durante un proceso de enfriamiento. Todos los productos de tubo ensayados en este estudio se miden utilizando un extrusor de tornillo sencillo Estandar Davis de 2 pulgadas (agujero liso) y una temperatura establecida en 220°C sobre el extrusor y la boquilla. Las temperaturas se extruyen a 150 lb/hr utilizando un tornillo de Barrera. Las temperaturas de fusión varían de 232 a 238°C . Se utiliza una boquilla de 2 pulgadas. Para enfriar la tubería y "congelar en" las dimensiones deseadas, en enfriamiento se logra durante el uso de varios tanques de agua en donde la tubería se rocía con agua en el exterior de la tubería. Así, el tubo se enfría desde la superficie externa a la superficie interna. Por D2513 "Standard Specification for Thermoplastic Gas Pressure Pipe, Tubing, and Fittings", la excentricidad de espesor de pared es máxima 12% y la ovalidad máxima es de 5%. Las resinas producidas utilizando co-catalizadores Cp de metal caen dentro de aquellos valores.

Una resina de tubo TR-480 vendida por Chevron Phillips Chemical Company y echa a partir de un catalizador basado en cromo se ensaya como el control. También, una resina de polietileno H516 vendida por Chevron Phillips Chemical Company se ensaya como un control. Esto se hace utilizando un catalizador Ziegler-Natta en un proceso bimodal. Una tercer resina de control se produce utilizando el mismo catalizador pero un co-catalizador diferente, es decir, se utiliza, trietilboro.

Varias propiedades de las tuberías se ensayan, los resultados de estos ensayos se muestran en la tabla 6. El HMLI, la densidad, M_w , M_n y PDI cada resina, y cada temperatura crítica Charpy, energía Charpy, y PENT de cada tubería se ensayan utilizando los métodos descritos previamente. El PENT normalmente se incrementa mientras que la densidad de la resina se reduce. Sin embargo, uno puede ver en la tabla que algunos de los polímeros descritos aquí, a pesar de tener densidades mayores, también tiene mayores valores PENT que las resinas de control que son equivalentes a la resina H516 grado bimodal que es mas difícil de hacer y de procesar en tubos. La temperatura crítica Charpy fue mucho mas baja para los polímeros descritos aquí, que indican alta resistencia a la rápida propagación de fisuras. La energía total adsorbida (impacto Charpy a 25°C) también fue muy alta para todos los polímeros descritos aquí con relación a las resinas de control.

También se realizan ensayos de tensión de aro de selección PE-100 estándar en estos polímeros. En este ensayo, se presuriza una longitud de dos pies de tubería a la presión indicada y luego se sumerge en un baño de agua establecido a una temperatura indicada. La duración de tiempo que cada tubo permanece (el promedio de los tres) se registra luego.

EJEMPLO 10

Un catalizador Cr/sílice-titania grado 964 de W.R. Grace se utiliza para producir resinas de polímero en un reactor de planta piloto como se describió anteriormente en el ejemplo 8. El catalizador se activa a 650°C y reducido en la presencia de CO a una temperatura 370°C. El catalizador se emplea con diferentes cantidades del co-catalizador de Cp_2Mg en varias series para polimerizar etileno de 94 a 102°C en la presencia de 0.3 a 0.4 mol% H_2 basado en el diluyente de isobutano. El contenido de etileno en el reactor fue 10 mol% de etileno basado en el diluyente de isobutano. Los polímeros resultantes y sus propiedades se muestran en la tabla 7.

Los polímeros producidos son útiles para aplicaciones de moldeo por soplado. Se conducen evaluaciones de moldeo por soplado al soplar una botella de un galón (105.1 gramos) en una maquina de moldeo por soplado caliente simple UNILOY 2016 (vendida por Uniloy Milacron Inc.) que utiliza un diámetro de boquilla de 2.5 pulgadas, boquilla divergente de 20 grados, posición acumuladora 32%, tiempo se soplado 8.5 segundos, retardo de soplado 0.10 segundos, retardo presoplado 0.75 segundos y una temperatura de fundido de

45°F. Una velocidad de tornillo recíprocante de 45 rpm se utiliza, que suministra una extrusión de preforma en índice de corte mayor de 10.000/seg a través de la boquilla.

La facilidad del polímero para procesamiento durante el moldeo por soplado se determina utilizando mediciones conocidas. La primera medición, listada como “salida” en la tabla 7, se calcula a partir del tiempo de ciclo de la máquina y el peso de la botella y doblado. Esta medida describe el índice de salida de la botella en libras de polímero por hora en la que la resina en cuestión se moldea por soplado en botellas durante operación normal, y esta podría describir la proporción comercial de producción de botella. La segunda medición es el tiempo del ciclo, es decir, el tiempo necesario para hacer la botella y se mide en segundos. Otra medida de procesamiento fácil es la presión de altura, que mide la presión máxima en la placa de boquilla durante extrusión de la botella. En otras palabras, esta es la presión en la placa de boquilla cuando la botella se está soplando.

Los valores de peso de hinchamiento discutidos previamente para los polímeros durante el moldeo por soplado también se determinan como se muestra en la tabla 7. Otra medida del hinchamiento es el hinchamiento de la boquilla de extrusión o el diámetro de hinchamiento, que es la proporción del diámetro de la forma preliminar al diámetro de boquilla. Estos números se referencian con una resina de polietileno moldeada por soplado comercial estándar conocida como resina MARLEX® 5502BN que se obtiene de Chevron Phillips Chemical Company.

El inicio de la fractura de fusión de cada resina se evalúa en la misma máquina UNILOY al operar el espacio de boquilla y extruir la resina. El índice de corte se incrementa constantemente al incrementar las rpm del tornillo. El inicio fue las rpm en las que la forma preliminar mostró signos visibles de fractura de fusión, tal como una apariencia de piel cuarteada o una superficie distorsionada. Este índice fue luego traducido en el índice de corte listado en la tabla 7. Un valor alto indica que el polímero debe ser procesado a altos niveles sin fractura por fusión.

La resistencia a la fusión por tensión ambiental también se ensaya utilizando 10 botellas de un galón hechas como se describió anteriormente en una máquina UNILOY 2016. Las botellas se llenan con 10% de solución de detergente Orvus-K, tapada, y colocada en un cuarto caliente a 140°F. se anotan las fallas de la botella cada día hasta que se rompe toda, y se calcula el tiempo de falla medio de 50% para cada conjunto.

La tenacidad de la botella de 10 botellas de un galón se mide por el ensayo de impacto Izod (Izod Impact, muesca (kJ/m²): ASTM D256(a)-84). Un número mayor indica mayor tenacidad. Los ensayos de impacto de caída también se desarrollan para medir tenacidad de la botella al llenar botellas de un galón

completamente de agua y luego sellar las botellas por medios de una tapa de rosca. Estas botellas llenas de líquido se dejan caer desde una posición vertical sobre una superficie plana de niveles progresivamente mayores hasta 12 pies de altura o hasta la ruptura de la botella luego del impacto. Se utiliza una nueva botella para cada caída.

Basados en los resultados mostrados en la tabla 7, varias propiedades de las botellas producidas utilizando el co-catalizador Cp_2Mg (los polímeros descritos aquí) se encuentran que son superiores cuando se comparan con las mismas propiedades de las botellas producidas a partir de resina de polietileno MARLEX® HHM 5502BN estándar vendidos por Chevron phillips Chemical Company. Esta resina, que se ha vendido durante 35 años ha llegado a ser un estándar de la industria debido a sus excelentes características de procesamiento. Sin embargo, uno puede ver en la tabla 7 de los tiempos de ciclo, proporción de salida, índice corte de fractura de fusión, y altura de presión que los polímeros descritos aquí se procesan mejor. También uno puede ver que los polímeros descritos aquí tienen propiedades de impacto ESCR superiores. Sus valores ESCR fueron mas de diez veces mayores que aquellos valores de la resina MARLEX® HHM 5502BN. Los polímeros descritos aquí exhiben adicionalmente un menor hinchamiento.

Una resina disponible comercialmente conocida como resina bimodal ALATHON® L54400S, que es vendida por Equistar chemicals, LP, también se compara. Esta resina bimodal es conocida por su alto ESCR. Los resultados en la tabla 7 adelante indican que los polímeros producidos utilizando el co-catalizador Cp de metal también exhiben altos valores ESCR. De hecho, ambos valores ASTM ESCR y la botella ESCR de estos polímeros fue bastante sorprendente. El impacto Izod y las propiedades de caída de botella de los polímeros producidos utilizando el co-catalizador Cp de metal también fueron muy buenos comparados con las resinas de control.

Tabla 5

Resina	1	2	3	4	5	6
Agregado MgCp ₂ (ppm)	0.25	0.25	0.5	1.1	1.1	Comercial TR130
Densidad (g/cc)	0.937	0.936	0.937	0.938	0.934	0.937
MI (g/10 min)	0.31	0.33	0.28	0.29	0.16	0.28
MN (kg/mol)	13.97	10.05	15.67	7.1	10.14	13.8
Mw (kg/mol)	197.49	226.16	114.23	168.41	283.86	227.00
M _w /M _N	14.14	22.50	7.29	23.72	28.0	16.5
Eta(0) (Pa·s)	3.08E+05	5.13E+05	8.65E+05	1.36E+06	2.95E+06	4.56E + 05
Tau (S)	6.75E-01	1.34E+00	2.40E+00	8.07E+00	1.45E+01	1.34
Parámetro CY-"a"	1.75E-01	0.1606	1.55E-01	1.57E-01	0.1473	0.1729
Impacto de Dardo (g)	83	80	90	50	113	81
Impactor Spencer (J)	0.45	0.63	0.48	0.51	0.91	0.45
Resistencia al rasgado MD (g)	63	100	59	89	70	52
Resistencia al rasgado TD (g)	704	712	843	781	918	672
Presión (psi)	1600	1150	1150	1100	1250	1200
Carga motor (amp)	5.7	5.1	5.1	4.1	5.6	5.9

ht

Tabla 6

Muestra	7	8	9	10	11	12	13	14
	964, 650°C	963, 650°C	964, 650°C	964, 650°C	964, 650° C			
Catalizador	CO reducido	CO reducido	CO Reducido	CO reducido	CO reducido	963,600°C	963, 600°C	H516
Agregado CD ₂ Mg	0.25 00m	100m	0.5 00m	100m	100m	ninguno	5 PDm TEB	ZN Bimodal
HLMI (g/10 min.)	6.7	5.4	6.9	10	11	10	8.5	8
Densidad (glcc)	0.9503	0.9502	0.9497	0.9490	0.9539	0.945	0.9503	0.95
M _w (kg/mol)	377.05	511.37	417.88	466.25	472.18	243.3	319.6	256.5
M _N (kg/mo1)	14.06	10.14	11.42	8.57	7.96	22.5	8.72	20.1
PDI	27	50	37	54	59	16.8	36.7	12.8
Eta(0) (Pa·s)	4.08x10^6	2.62x1^7	5.78x10^6	1.50x1^7	2.49x10^7	1.54x10^6	4.6x10^6	2.74x10^5
Tau (s)	26.8	48	53	269	537	5.2	55	1.9
Parámetro CY-"a"	0.1840	0.1965	0.1918	0.1889	0.1815	0.1629	0.205	0.3093
Temperatura critica °C Charpy	-24.2	-24.3	-25.3	-3.0	-2.4	-3.4	-4.4	-22.0
Energía Total a 23°C (J/m)	128	144	144	98	86	36	69	129
PENT (h)	27 (D)	>750	84 (D)	>750	>750	13	456	>750
Tensión de argolla								
20°C, 12,4 (Mpa)		30,44,67(D)	35,66,92(D)	63,116,157 (D)		1000	36	65
80°C, 5,5 (Mpa)		25,137,163 (D)	130,183,197 (B)	2,3,8(B)		200	22	932

5t

Tabla 7

ID de Resina		MARIEX HHM 5502BN	ALATHON LS4400S							
Muestra		15	16	17	18	19	20	21	22	23
Cp ₂ Mg	(ppm)			1.1	0.5	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25
MI	(g/10 min)	0.39	0.34	0.15	0.19	0.21	0.20	0.31	0.31	0.31
HLMI	(g/10 min)	34.98	33.08	22.56	18.81	2LLO	16.63	21.44	21.00	19.54
HLMI/MI		89.7	91.3	15M	99.0	100.5	83.2	69.2	67.7	63.0
Densidad	(g/cc)	0.9537	0.9545	0.9530	0.9499	0.9536	0.9535	0.9548	0.9540	0.9541
M _w	(kg/mol)	168.52	191.55	413.7	329.0	340.6	331.1	253.0	230.4	258.2
M _z	(kg/mol)	2143	1869	8788	6748	6617	1112	4233	2937	3783
PDI		8.042	10.475	37.148	24.745	25.730	21.119	14.939	13.993	15.341
E ₀	(Pa·s)	621600	1486000	14280000	1566000	1365000	717700	289400	325600	419000
T _g	(s)	1.348	2.323	15U	5.948	5.338	2.119	0.633	0.6893	0.9632
Parámetro CY-"a"	0.1432	0.1254	0.1348	0.1525	0.1539	0.1667	0.1754	0.1714	0.1689	0.1432
Muesca Izod	(ft-lb/in)	2.295P	1.572P	1.609P	2.133P	2.237P	2.848P	2. 775P	2. 719P	2.524P
Impacto de Tracción	(ft-lb/in) ²	53.4	71.9	62.0	75.3	69.0	97.0	78.6	75.9	72.4
ESCR A. F50	(hr)	34	142	> 1000	> 1000	> 1000	506	183	269	259
ESCR B. F50	(hr)	31	124	> 1000	> 1000	> 1000	722	154	244	310
Botella ESCR. 10% Joy F50	(hr)	213	165	> 1175	> 1115	> 1175	832	647	991	439
Impacto de caída de botella	(ft)	>12	10.5	10.7	11.5	>12	>12	>12	>12	>12
Peso de parte	(g)	168	161	119	151	153	160	164	151	158

97

Tiempo de ciclo	(s)	11.7	11.6	15.5	11.4	11.8	11.4	11.4	114	11.5
Espacio de boquilla	(in)	0.0159	0.0200	0.0120	0.0154	0.0151	0.0174	0.0166	0.0161	0.0166
Peso de hinchamiento	(%)	450	320	676	433	429	378	414	408	396
Diámetro de hinchamiento	(%)	33.6	32.4	39.0	36.0	41.6	47.7	48.5	41.7	46.7
Temperatura de fusión	(°F)	381	381	381	381	381	381	382	381	381
Presión de altura	(psi)	5160	4650	5360	5730	5700	5510	5370	5440	5310
Salida	(lb/hr)	113.9	110.1	91.6	109.2	102.8	111.3	114.1	109.2	108.9
Índice de corte	(l/s)	26274	15770	29298	23890	25863	20185	22308	23582	22731

tt

Mientras que se han mostrado y descrito modalidades preferidas de la invención, se pueden hacer modificaciones a esta por un experto en la técnica sin apartarse del espíritu y enseñanzas de la invención. Las modalidades descritas aquí solo son de ejemplo, y no se pretenden que sean limitadoras. Muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita aquí son posibles y están dentro del alcance de la invención, el uso del término, “opcionalmente” con respecto a cualquier elemento de una reivindicación se pretende signifique que el elemento sujeto se requiere, o alternativamente, no se requiere. Ambas alternativas se pretenden estén dentro del alcance de la reivindicación.

De acuerdo con esto, el alcance de protección no se limita por la descripción establecida anteriormente pero solo se limita por el alcance de las reivindicaciones que siguen, que incluyen todos los equivalentes de la materia objeto de las reivindicaciones, todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan dentro de la especificación como una modalidad de la presente invención. Así, las reivindicaciones son una descripción adicional y están en adición a las modalidades preferidas de la presente invención. La discusión de una referencia aquí no es una admisión de que esta es técnica anterior a la presente invención, especialmente cualquier referencia que pueda 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 aquí se incorporan acá como referencia, para el alcance que ellas suministren de ejemplo, procedimiento, u otros detalles complementarios a aquellos establecidos acá.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de etileno y hexeno que tiene un HLMI en el rango de 15g/10mm a 50g/10mm, una densidad mayor a $0,952 \text{ g/cm}^3$, una condición A de ESCR mayor a 250 horas, y un parámetro de amplitud reológica de 0,15 a 0,20.
2. El polímero de la reivindicación 1, en donde la condición A de ESCR es mayor a 500 horas.
3. El polímero de la reivindicación 1, en donde la condición A de ESCR es mayor a 1000 horas.
4. El polímero de la reivindicación 1, en donde la densidad es mayor a $0,954 \text{ g/cm}^3$.
5. El polímero de la reivindicación 1, en donde la densidad es mayor a $0,954 \text{ g/cm}^3$ y la condición A de ESCR es mayor a 1000 horas.
6. El polímero de la reivindicación 1, que tiene una condición B de ESCR mayor a 500 horas.
7. El polímero de la reivindicación 1, que tiene una condición B de ESCR mayor a 1000 horas.
8. El polímero de la reivindicación 1, que tiene una condición B de ESCR mayor a 1000 horas, en donde la densidad es mayor a $0,954 \text{ g/cm}^3$.
9. Un polímero de etileno y hexeno que tiene un HLMI en el rango de 15g/10mm a 50g/10mm, una densidad mayor a $0,952 \text{ g/cm}^3$, una condición A de ESCR mayor a 800 horas, un peso de hinchamiento menor al 700% y un parámetro de amplitud reológica de 0,15 a 0,20.
10. El polímero de la reivindicación 9, en donde el peso de hinchamiento es menor al 500%.
11. El polímero de la reivindicación 9, el cual tiene un inicio de la fractura por fusión mayor a 24.000/seg.
12. El polímero de la reivindicación 10, el cual tiene un inicio de la fractura por fusión mayor a 24.000/seg.
13. El polímero de la reivindicación 9, en donde la condición A de ESCR es mayor a 1000 horas.

14. El polímero de la reivindicación 9, el cual tiene un inicio de la fractura por fusión mayor a 24.000/seg, en donde el peso de hinchamiento es menor al 500% y en donde la condición A del ESCR es mayor a 1000 horas.

15. El polímero de la reivindicación 14, en donde el polímero tiene una energía de impacto de Charpy mayor a 100 J/m.

16. El polímero de la reivindicación 9, en donde el peso de hinchamiento es menor que el exhibido por la resina comercial HHM 5502 cuando se moldea bajo condiciones de control.

17. Un polímero de etileno y hexeno que tiene un HLMI en el rango de 15g/10mm a 50g/10mm, una densidad mayor a 0,952 g/cm³, una condición a del ESCR mayor a 800 horas, un comienzo de fractura por fusión mayor a 26.000/seg y un parámetro de amplitud reológica de 0,15 a 0,20.

18. El polímero de la reivindicación 17, en donde el comienzo de la fractura por fusión es mayor a 28.000/seg.

19. El polímero de la reivindicación 17, en donde el comienzo de la fractura por fusión es mayor que el exhibido por la resina comercial HHM 5502 cuando se moldea bajo condiciones de control.

20. Una composición de polímeros que tiene un peso molecular promedio M_w mayor a 100.000 g/mol, un índice de de fusión bajo alta carga (HLMI) en el rango de 4g/10mm a 15g/10mm, una temperatura crítica (T_c) menor de -15°C, una viscosidad con cero cizallamiento (E_0) menor a 10⁷ Pa s, y un parámetro de amplitud reológica de entre 0,15 y 0,20.

21. El polímero de la reivindicación 1, que tiene un parámetro de amplitud reológica de entre 0,16 y 0,20.

22. El polímero de la reivindicación 1, que tiene un parámetro de amplitud reológica de entre 0,16 y 0,19.