



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

06-117732

54. TÍTULO

Sistema de Catalizadores para producir
Bliners que tienen Distribuciones de acuplo
peso molecular y métodos para la fabricación
de los mismos.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

Charron Phillips Chemical Company LP.

DOMICILIO

The Woodlands, TX, Estados Unidos.

74. APODERADO

Rilia Rodriguez D'Almeida

22. BOGOTÁ, D. C.,

Noviembre 21, 2006

Poder, Colón
F.V. 22-11-2006

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

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 MARIA RODRIGUEZ 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 Martin 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) SISTEMA DE CATALIZADORES PARA PRODUCIR POLÍMEROS QUE TIENEN DISTRIBUCIONES DE AMPLIO PESO MOLECULAR Y MÉTODOS PARA LA FABRICACIÓN DE LOS MISMOS.			
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
SI ☒ NO ☐	Estados Unidos	Abril 22, 2004	10/829,842
9) Comprobante de pago N°. 06-81,190 Fecha: Octubre 20, 2006			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta página			

2X

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredita 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 acredita 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

9

P. 856 3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Fol: 08-117732-00000-0000
Fol: 2008-11-21 10:50:29 Imp. 2008 NUCLEACIONES
TEL 11 PATENTE
EVR: 318 FASENACIONAL
AEL 411 PRESENTACION FORM: 170

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 81,190
FECHA : OCTUBRE 20 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PASO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE NODET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	50108904	19/10/2006	9,531,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property
Organisation
International Bureau



(43) International Publication Date
17 November 2005 (17.11.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/108439 A2

(51) International Patent Classification²: C08F 10/00, 4/22

(74) Agent: BROWN, Kimberly, L.; Chevron Phillips Chemical Company LP, 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, TX 77380 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2005/009669

(22) International Filing Date: 24 March 2005 (24.03.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/829,530 22 April 2004 (22.04.2004) US
10/829,842 22 April 2004 (22.04.2004) US

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GH, GI, GM, GR, GU, HK, HN, ID, IL, IN, JP, KR, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(71) Applicant (for all designated States except US):
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY
LP [US/US]; 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, TX 77380 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): MCDANIEL, Max, P. [US/US]; 1601 Malmart Drive, Bartlesville, OK 74006 (US). BENHAM, Elizabeth, A. [US/US]; 9310 Katie Grace Circle, Spring, TX 77379 (US). SECORA, Steven, J. [US/US]; 5932 Martin Lane, Bartlesville, OK 74006 (US). JENSEN, Michael, D. [US/US]; 2008 Skyline Plaza, Bartlesville, OK 74006 (US). COLLINS, Kathy, E. [US/US]; 3915 Silver Lake Drive, Bartlesville, OK 74006 (US).

(54) Title: CATALYST SYSTEMS FOR PRODUCING POLYMERS HAVING BROAD MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTIONS AND METHODS OF MAKING THE SAME

(57) Abstract: Catalyst systems for polymerizing olefins include a catalyst comprising chromium and a cocatalyst comprising a substituted or unsubstituted non-transition metal cyclopentadienyl (Cp) compound. The catalyst also comprises an inorganic oxide support. Methods of preparing a catalyst comprise contacting a support with chromium and with a non-transition metal Cp compound. The support can be contacted with a solution comprising the non-transition metal Cp compound prior to entry into a reaction zone. Methods of polymerizing at least one olefin include contacting the olefin with a catalyst comprising chromium and with a cocatalyst comprising a non-transition metal Cp. The polymerization can be performed in the presence of hydrogen. Using the cocatalyst in conjunction with the catalyst increases several properties of the polymers produced by this method. Polymer compositions produced by such methods have various unique properties, including a PDI greater than 30.

WO 2005/108439 A2

**CATALYST SYSTEMS FOR PRODUCING POLYMERS HAVING
BROAD MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTIONS
AND METHODS OF MAKING THE SAME**

P-856 -

hej() 3843

5 **CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS**

This application claims priority to U.S. Patent Application Serial No. 10/829,550 entitled "Catalyst Systems Comprising a Chromium Catalyst and a Non-Transition Metal Cyclopentadienyl Cocatalyst" and U.S. Patent Application Serial No. 10/829,842 entitled "Polymers Having Broad Molecular Weight Distributions and Methods of Making the Same", both of which were filed on April 22, 2004 and are both incorporated by reference
10 herein in their entirety.

FIELD OF THE INVENTION

The present invention generally relates to catalysts for polymerizing olefins, and more particularly to catalyst systems comprising a chromium-based catalyst and a non-
15 transition metal cyclopentadienyl cocatalyst. The present invention generally further relates to polymers, and more particularly to polymers having relatively broad molecular weight distributions and methods of making the same using a chromium-based catalyst and a non-transition metal cyclopentadienyl cocatalyst.

BACKGROUND OF THE INVENTION

20 The production of polyolefins using chromium-based catalysts is well known in the art. Various supports have been employed for such chromium-based catalysts. Silica supports have primarily been used due to their ability to form highly active polymerization catalysts. Other examples of supports that have been used for such chromium-based catalysts include alumina and aluminophosphates. Supported chromium-based catalysts
25 were initially employed in solution polymerization processes. However, slurry polymerization soon became known as the more economical route to many commercial grades of polyolefins using such catalysts.

A polyolefin exhibits various physical and, in particular, mechanical properties that are highly affected by its molecular weight distribution (MWD). The molecular weight
30 distribution can be determined by means of a curve obtained by gel permeation chromatography (GPC). It can be described by a parameter known as the polydispersity

index (PDI), which indicates the breadth of the molecular weight distribution and is equivalent to the weight-average molecular weight of a polymer divided by the number-average molecular weight of the polymer (i.e., M_w/M_n). A broadening in the molecular weight distribution of a polyolefin tends to improve the flow of the polyolefin when it is being processed at high rates of shear.

The polymerization of olefins using chromium-based catalysts is often performed in the presence of hydrogen to produce polyolefins having relatively low molecular weights. Although hydrogen can be used to regulate the molecular weight, the breadth of the molecular weight distribution of a polyolefin tends to be limited by the choice of catalyst. A need therefore exists to develop a catalyst system that could be used to produce polyolefins having broader molecular weight distributions. A need also exists to broaden the molecular weight distributions of polyolefins produced using chromium-based catalysts.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

As embodiments of the present invention, catalyst systems including a catalyst comprising chromium and a cocatalyst are advantageously provided. The cocatalyst includes a substituted or unsubstituted non-transition metal cyclopentadienyl compound (Cp). The non-transition metal Cp compound comprises a Group I metal Cp compound, a Group II metal Cp compound, a Group III metal Cp compound, or combinations thereof. The Cp group of the cocatalyst comprises a cyclopentadienyl group, a fluorenyl group, an indenyl group, or combinations thereof. The catalyst also comprises a support for the chromium such as an inorganic oxide support.

Methods of preparing a catalyst for the polymerization of at least one olefin are advantageously provided as embodiments of the present invention. The methods of preparing the catalyst include contacting a support with chromium and with a non-transition metal Cp compound. In particular, a catalyst containing chromium and a support is activated by calcining it in an oxidizing atmosphere and then optionally at least partially reducing it in a reducing atmosphere. The catalyst is then contacted with a non-transition metal Cp compound. In one embodiment, the support can be contacted with a solution comprising the non-transition metal Cp compound prior to entry into a reaction zone. In another

embodiment, the activated catalyst and non-transition metal Cp compound can be added separately to the reaction zone.

Methods of polymerizing at least one olefin are advantageously provided as embodiments of the present invention. The methods of polymerizing at least one olefin include contacting the olefin with a catalyst comprising chromium and with a cocatalyst comprising a non-transition metal cyclopentadienyl (Cp) compound. The polymerization can be performed in the presence of hydrogen. Using the cocatalyst in conjunction with the catalyst increases several properties, such as the high load melt index (HLMI), the MW, and the MN of the polymers produced by this polymerization method.

As additional embodiments of the present invention, polymer compositions are advantageously provided. The polymer compositions produced by such methods described herein have various unique properties. In one embodiment, the polymer compositions have a Mw greater than 600,000 g/mol and a HLMI in a range of from 0.01 g/10 min to 10 g/10 min. In another embodiment, the polymer compositions have a Mw greater than 400,000 g/mol and a zero shear viscosity (η_0) less than 10^8 Pa·s. In yet another embodiment, the polymer compositions have a rheological breadth parameter greater than 0.15 and a PDI greater than 30. Additional embodiments include polymer compositions having other properties, and articles of manufacture or end use articles formed from the foregoing polymer compositions.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 depicts a graph illustrating the molecular weight distributions of polyethylene resins formed using a chromium-based catalyst and different non-transition metal cyclopentadienyl cocatalysts and of a polyethylene resin formed using a chromium-based catalyst but no cocatalyst.

Fig. 2 depicts a graph illustrating the molecular weight distributions of polyethylene resins formed using a chromium-based catalyst and different concentrations of a dicyclopentadienyl magnesium cocatalyst and of a polyethylene resin formed using a chromium-based catalyst and a triethylaluminum cocatalyst.

Fig. 3 depicts a graph illustrating the molecular weight distributions of two polyethylene resins formed using a chromium-based catalyst, wherein one is formed with a cyclopentadienyl lithium cocatalyst and one is formed without a cocatalyst.

A catalyst system suitable for use in polymerizing olefins is advantageously provided as an embodiment of the present invention. The catalyst system includes at least one chromium-based catalyst and at least one non-transition metal cyclopentadienyl (Cp) compound as a cocatalyst. A mole ratio of the non-transition metal Cp compound to the chromium in the catalyst system can range from 0.001 to 20; alternatively, from 0.001 to 10; alternatively, from 0.003 to 20; alternatively, from 0.01 to 3; or alternatively, from 0.02 to 2. The non-transition metal Cp compound typically constitutes from 0.01 to 50 ppm by weight of the reaction zone contents; alternatively, from 0.1 to 20 ppm; or alternatively, from 0.1 to 10 ppm by weight of the contents of a reaction zone in which the catalyst system is used for polymerization.

The non-transition metal Cp cocatalyst contains a non-transition metal bonded to a Cp group. Examples of suitable non-transition metals include a Group I metal such as lithium (Li) and sodium (Na), a Group II metal such as magnesium (Mg), and a Group III metal such as aluminum. Examples of suitable Cp groups include a cyclopentadienyl group, a fluorenyl group, or an indenyl group. The Cp group can be substituted or unsubstituted. For example, the Cp group can be substituted with an alkyl group, an aryl group, an alkylaryl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an alkylsilyl group, or combinations thereof. In an embodiment, the metal Cp cocatalyst is cyclopentadienyl lithium (CpLi), dicyclopentadienyl magnesium (Cp₂Mg), a lithium aluminum cyclopentadienyl trialkyl, or combinations thereof. If the metal is a divalent or trivalent metal, other anions can accompany the Cp group, such as halides, alkoxides, or organic radicals. For example, the metal Cp cocatalyst can also be cyclopentadienyl magnesium ethoxide (CpMgOC₂H₅), indenyl aluminum dibutyl (IndAl(C₄H₉)₂) or fluorenyl ethyl boron chloride (FluBClC₂H₅). The metal Cp cocatalyst can also be a complex salt of two metals such as lithium aluminum cyclopentadienyl triethyl (LiAlCp(C₂H₅)₃).

The chromium-based catalyst includes chromium on a support that serves as a carrier for the chromium. The support can primarily include an inorganic oxide such as silica, alumina, aluminophosphates, and mixtures thereof. In an embodiment, the support contains greater than 50 percent (%) silica, alternatively greater than 80% silica, by weight of the

support. The support can further include additional components that do not adversely affect the catalyst system, such as titania, zirconia, alumina, boria, thorina, magnesia, and mixtures thereof. The support has a specific surface area and a specific pore volume effective to provide for an active catalyst. A Quantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument, which is commercially available from the Quantachrome Corporation of Syosset, New York, can be used to determine the specific surface area (hereinafter "surface area") and specific pore volume (hereinafter "pore volume") of the support. The surface area of the support can range from 100 square meters per gram (m^2/g) to 1,000 m^2/g , alternatively, from 200 m^2/g to 800 m^2/g , or alternatively, from 250 m^2/g to 700 m^2/g . Further, the pore volume of the support, i.e., an indicator of the amount of liquid it can absorb, can range from 0.5 cubic centimeters per gram (cc/g) to 3.5 cc/g , or alternatively, from 0.8 cc/g to 3 cc/g .

The chromium can be loaded on the support using any method known in the art. In one embodiment, a coprecipitated cogel of chromium and of one or more support components is made. As used herein, cogel refers to the product resulting from the gelation of two or more components. In another embodiment, the support is impregnated with an aqueous solution containing a water-soluble chromium compound. Examples of water-soluble chromium compounds include chromium oxide, chromium trioxide, chromium acetate, chromium nitrate, or combinations thereof. In yet another embodiment, the support is impregnated with a hydrocarbon solution in which a chromium compound is dissolved after removing water from the support by, e.g., spray drying or azeotropically drying it. Examples of hydrocarbon soluble chromium compounds include tertiary butyl chromate, a diarene chromium compound, biscyclopentadienyl chromium(II), chromium acetylacetonate, or combinations thereof. The amount of chromium present in the ensuing catalyst can range from 0.01% to 10% by weight of the catalyst; alternatively, from 0.2% to 5%; or alternatively, from 0.5% to 2%.

In an embodiment, chromium-based catalyst grades 963, 964, 969, or combinations thereof can be obtained from any commercial source such as the Grace Davison division of W.R. Grace & Company of Columbia, Maryland. Especially suitable are those catalysts comprising chromium oxide supported by a high porosity silica-titania as are described in U.S. Patent Nos. 3,887,494 and 3,119,569, both of which are incorporated by reference herein in their entirety. By way of example, the support can be produced by simultaneous gelation of silica, titania, and chromia. Such gelation can be performed by contacting an

alkali metal silicate such as sodium silicate with an acid solution containing a titanium salt such as a sulfuric acid titanyl sulfate solution containing chromium, thereby forming a cogel, also known as a hydrogel. After gelation, the cogel can be aged at a pH of from 7 to 8 for several hours at 80°C. It can then be azeotropically dried in an organic solvent such as
5 hexanol to form a xerogel. The titanium content of this support can range from 1% to 10% by weight of the catalyst. The surface area of this support is typically 550 m²/g, and the pore volume of the support is typically in the range of from 2.2 cc/g to 2.5 cc/g.

Additional disclosure regarding chromium-based catalysts supported by silica/titania can be found in the following patents: U.S. Patent Nos. 4,405,501 and 4,436,886, which
10 relate to the aging process; U.S. Patent Nos. 4,436,883 and 4,392,990, which relate to N₂ calcination; U.S. Patent Nos. 4,081,407 and 4,152,503, which relate to azeotropic drying using hexanol; U.S. Patent No. 4,981,831; U.S. Patent Nos. 4,294,724, 4,382,022, 4,402,864, and 4,405,768, and 4,424,320, which relate to titanation; and U.S. Patent Nos. 2,825,721, 4,382,022, 4,402,864, 4,405,768, 3,622,521, 3,625,864, which relate to silica-titania, all of
15 the foregoing patents being incorporated by reference herein in their entirety. Aluminophosphate supported catalysts are described in U.S. Patent Nos. 4,364,842, 4,444,965, 4,364,855, 4,504,638, 4,364,854, 4,444,964, 4,444,962, each of which is incorporated by reference herein in its entirety. Phosphated alumina supported catalysts are described in U.S. Patent Nos. 4,444,966, 4,397,765, and 4,900,704, each of which is
20 incorporated by reference herein in its entirety.

The chromium-based catalyst can be activated using any known technique after introducing the chromium to the support. In one embodiment, the catalyst is activated via calcination by heating it in an oxidizing environment. For example, the support can be heated in the presence of air at a temperature in the range of from 400°C to 1,000°C,
25 alternatively from 600°C to 900°C. Optionally, the calcination can be followed by a reduction step. The reduction step can be performed by, for example, heating the support in the presence of carbon monoxide (CO) at a temperature in the range of from 200°C to 800°C. In another embodiment, the catalyst is activated via a reduction and reoxidation process. Suitable reduction and reoxidation processes are disclosed in U.S. Patent Nos.
30 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, each of which is incorporated by reference herein in its entirety.

In an embodiment, the non-transition metal Cp cocatalyst is co-supported with the chromium-based catalyst. The metal Cp cocatalyst is loaded onto the support after activating it. The Cp cocatalyst can be combined with the support by, for example, impregnating the already activated chromium-based catalyst with an organic (preferably hydrocarbon) solution comprising the metal Cp cocatalyst. The resulting Cr/metal Cp catalyst can then be fed to a polymerization reactor. In another embodiment, the activated chromium-based catalyst and the non-transition metal Cp are separately fed to a polymerization zone. In yet another embodiment, the Cr catalyst and Cp compound can both be continuously fed into a contacting vessel where they react for a period of from 1 minute to 10 hours, and from there the contacted ingredients are fed into the polymerization zone. The two feeds can thus be accurately and continuously controlled during the polymerization to determine the correct molar Cp/Cr ratio, which in turn controls polymer properties. In this way adjustments to the catalyst-cocatalyst recipe can be made as the polymers are produced.

Polymer compositions can be formed by polymerizing at least one monomer in the presence of the foregoing catalyst system comprising a chromium-based catalyst and a non-transition metal Cp cocatalyst. Examples of suitable monomers include unsaturated hydrocarbons having from 2 to 20 carbon atoms such as ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 3-methyl-1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, and mixtures thereof. The chromium-based catalyst is particularly suitable for producing polyethylene homopolymers, and copolymers of ethylene monomer and 1-hexene comonomer. The polymer density of such copolymers can be controlled by varying the comonomer to monomer ratio in the reactor.

Any suitable polymerization methods known in the art can be used, such as solution polymerization, slurry polymerization, and gas phase polymerization. Any polymerization reactor known in the art that is capable of polymerizing olefin monomers to produce the homopolymers or copolymers described herein also can be used. Such reactors can comprise slurry reactors, gas-phase reactors, solution reactors or any combination thereof. Gas phase reactors can comprise fluidized bed reactors or tubular reactors. Slurry reactors can comprise vertical loops or horizontal loops. Solution reactors can comprise stirred tank or autoclave reactors. Such reactors can be combined into multiple reactor systems operated in parallel or in series.

Any manner known in the art can be employed to contact the monomer with the catalyst in the reaction zone. As mentioned previously, the cocatalyst can be co-supported with the catalyst, or it can alternatively be separately introduced to a reaction zone. Suitable contact methods include fluidized bed, gravitating bed, and fixed bed methods. In one embodiment, the catalyst and the cocatalyst streams are both continuously fed into a pre-contacting reaction zone prior to adding the mixture into the polymerization reactor. In this pre-contacting reaction zone, the two components react with each other at temperatures ranging from -10°C to 100°C during residence times typically ranging from 1 minute to 2 hours. After the two components have contacted each other for the specified duration, the combination is then fed continuously into the polymerization reactor.

In one embodiment, the polymerization is carried out using a plurality of stirred tank reactors either in series, parallel, or combinations thereof. Different reaction conditions can be used in the different reactors. In another embodiment, the polymerization is conducted in a loop reactor using slurry polymerization. Suitable loop reactors are disclosed in U.S. Patent Nos. 3,248,179, 5,565,175 and 6,239,235, which are incorporated by reference herein in their entirety. Within the loop reactor, the catalyst and the cocatalyst are suspended in an inert diluent and agitated to maintain them in suspension throughout the polymerization process. The diluent is a medium in which the polymer being formed does not readily dissolve. In an embodiment, the diluent is isobutane in which the polymer tends to swell less than in other diluents. It is understood that other diluents can be utilized as deemed appropriate by one skilled in the art. In an embodiment in which ethylene is polymerized in the loop reactor, the amount of ethylene present is in the range of from 1% to 20% by the weight of the diluent, or alternatively from 3% to 8%. When a comonomer such as 1-butene or 1-hexene is used, it is added to the reactor in an amount sufficient to yield a polymer having a desired density, which is usually in the range of from 0.92 to 0.96 g/cc. In a loop reactor this amount is typically in the range of from 0.1% to 20% by weight of the diluent.

The slurry polymerization conditions are selected to ensure that the polymer being produced has certain desirable properties and is in the form of solid particles. The polymerization is desirably carried out below a temperature at which the polymer swells or goes into solution. For example, the polymerization temperature can be less than 110°C, alternatively in the range of from 50°C to 110°C. The catalyst system is contacted with the at least one monomer at a pressure sufficient to maintain the diluent and at least a portion of

the monomer in the liquid phase. That is, the pressure within the loop reactor can be maintained in the range of from 110 psi (758 kPa) to 700 psi (4826 kPa) or higher. Suitable slurry polymerization processes are disclosed in U.S. Patent Nos. 4,424,341, 4,501,855, and 4,613,484, 4,589,957, 4,737,280, 5,597,892, and 5,575,979, each of which is incorporated by reference herein in its entirety. The activity and the productivity of the catalyst system are relatively high. As used herein, the activity refers to the grams of polymer produced per gram of solid catalyst charged per hour, and the productivity refers to the grams of polymer produced per gram of solid catalyst charged.

Additional details regarding chromium-based catalysts and/or slurry polymerization processes can be found in U.S. Patent 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, and 4,405,501, each of which is incorporated by reference herein in its entirety.

According to an embodiment, hydrogen (H_2) can be introduced to the polymerization reaction zone to control molecular weight. The H_2 can be employed at concentrations of equal to or less than 3 mole % based on the total number of moles of the diluent in a loop reactor, alternatively from 0.1 mole % to 2 mole %. Polymerizing the olefin in the presence of the cocatalyst and the hydrogen broadens the molecular weight distribution of the polymer and generally improves the properties of the polymer. For example, the use of the cocatalyst in conjunction with the hydrogen results in an increase in the melt index (MI) and the high-load melt index (HLMI) of the polymer produced, whereas the MI and the HLMI of the polymer drop when the cocatalyst is used without any hydrogen present. Without intending to be limited by theory, it is believed that the presence of the cocatalyst causes the sites on the catalyst that usually produce low molecular weight polymer to convert to chromocenyl sites that reject the comonomer, e.g., hexene, and are more sensitive to H_2 .

When the metal Cp cocatalyst is included in the catalyst system added to the reactor in the presence of hydrogen, the weight average molecular weight (M_w) of the polymer formed therein increases while the number average molecular weight (M_n) decreases substantially, as compared to using the same catalyst system run under the same reactor conditions in the presence of the same amount of hydrogen, but without the metal Cp cocatalyst. Typically, the M_w can increase by equal to or greater than 25%; alternatively, by

equal to or greater than 50%; or alternatively, by equal to or greater than 80%. Increases of equal to or greater than 100% also can result, depending on the catalyst type and the amount of hydrogen and metal Cp catalyst used. Further, the M_N can decrease by equal to or greater than 20%; alternatively, by equal to or greater than 40%; alternatively, by equal to or greater than 50%; or alternatively, on occasion by equal to or greater than 60%.

Likewise, the MI and HLMI of the polymer produced increase when the metal Cp cocatalyst is added to the reactor to which hydrogen is also added, as compared to the same polymer made with the same catalyst under the same reactor conditions but in the absence of the metal Cp cocatalyst. The MI or HLMI typically increases by equal to or greater than 50%; alternatively, by equal to or greater than 100%; or alternatively, by equal to or greater than 500%. They can even increase by equal to or greater than ten fold, depending on the catalyst type, the amount of metal Cp cocatalyst used, and the amount of hydrogen used.

As embodiments of the present invention, polymer compositions or resins produced using the chromium-based catalyst in conjunction with the non-transition metal Cp cocatalyst that have unique properties are advantageously provided. Examples of the polymer compositions include polyethylene homopolymers and copolymers of ethylene monomer and 1-hexene comonomer. For example, the polymer compositions have a weight-average molecular weight greater than 100,000 g/mol. Alternatively, the M_w can be greater than 250,000 g/mol; alternatively, greater than 400,000 g/mol; alternatively, greater than 500,000 g/mol; or alternatively, greater than 600,000 g/mol. Also, the polymer compositions have broad MWD's as indicated by polydispersity index (PDI) values greater than 20. In some embodiments, the polymer compositions have PDI values, greater than 30; alternatively, greater than 40; alternatively, greater than 50; alternatively, greater than 70; or alternatively, greater than 90.

The molecular weights and the molecular weight distributions of the polymer compositions are obtained using a Waters 150 CV gel permeation chromatograph with trichlorobenzene (TCB) as the solvent using a flow rate of 1 mL/min at a temperature of 140°C. The TCB is stabilized using 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol (BHT) at a concentration of 1.0 g/L. An injection volume of 220 microliters is used with a nominal polymer concentration of 0.3 g/L at room temperature. The polymer sample is dissolved in stabilized TCB by heating it at 160 to 170 °C for 20 hours while performing occasional gentle

agitation. The gel permeation chromatograph includes two Waters HT-6B columns (7.8 mmx300 mm). The columns are calibrated with a broad linear polyethylene standard (Chevron Phillips Chemical Company Marlex® BHB 5003 resin) for which the molecular weight has been determined.

- 5 Rheological breadth refers to the breadth of the transition region between Newtonian and power-law type shear rate for a polymer or the frequency dependence of the viscosity of the polymer. The rheological breadth is a function of the relaxation time distribution of a polymer resin, which in turn is a function of the resin molecular structure or architecture. Assuming the Cox-Merz rule, the rheological breadth can be calculated by fitting flow
10 curves generated in linear-viscoelastic dynamic oscillatory frequency sweep experiments with a modified Carreau-Yasuda (CY) model, which is represented by the following equation:

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

where

- 15 E = viscosity (Pa·s)

$\dot{\gamma}$ = shear rate (1/s)

"a" = rheological breadth parameter

T_L = relaxation time (s) [describes the location in time of the transition region]

E_0 = zero shear viscosity (Pa·s) [defines the Newtonian plateau]

- 20 n = power law constant [defines the final slope of the high shear rate region]

To facilitate model fitting, the power law constant is held at a constant value. Details of the significance and interpretation of the CY model and derived parameters can be found in: C. A. Hieber and H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber and H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); and R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager,
25 *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987), each of which is incorporated by reference herein in its entirety. The polymer compositions have rheological breadth parameters, i.e., "a" parameters, greater than 0.15, as

determined at a temperature of 190°C. Alternatively, the "a" parameters are greater than 0.18; alternatively, greater than 0.19; or alternatively, greater than 0.20.

In addition, the zero shear viscosity (E_0) values, of the polymer compositions are less than 108 Pa·s. In one embodiment, the E_0 values are greater than 105 Pa·s and less than 108 Pa·s. In yet another embodiment, the E_0 values are greater than 105 Pa·s and less than 5x 107 Pa·s. In still another embodiment, the E_0 values are greater than 105 Pa·s and less than 107 Pa·s. In another embodiment, the E_0 values are greater than 105 Pa·s and less than 5x106 Pa·s.

Polymer compositions having the previously described properties can be formed into articles of manufacture or end use articles using techniques known in the art such as extrusion, blow molding, injection molding, fiber spinning, thermoforming, casting, or combinations thereof. For example, a polymer resin can be extruded into a sheet, which is then thermoformed into an end use article such as a container, a cup, a tray, a pallet, a toy, or a component of another product. Examples of other end use articles into which the polymer resins can be formed include pipes, drums, films, bottles, fibers, and so forth. Additional end use articles would be apparent to those skilled in the art.

In an embodiment, pipes are formed from the foregoing polymer compositions using, for example, extrusion. The densities of the polymer pipes range from 0.92 g/cc to 0.97 g/cc. Alternatively, the densities range from 0.93 g/cc to 0.965 g/cc; alternatively, from 0.94 g/cc to 0.96 g/cc; or alternatively, from 0.945 g/cc to 0.955 g/cc. Polymer density is determined in grams per cubic centimeter (g/cc) on a compression molded sample that is cooled at 15°C per hour and conditioned for 40 hours at room temperature in accordance with ASTM D1505 and ASTM D1928, procedure C.

The melt index of a polymer resin represents the rate of flow of a molten resin through an orifice of 0.0825 inch diameter when subjected to a force of 2,160 grams at 190°C. Further, the high load melt index of a polymer resin represents the rate of flow of a molten resin through an orifice of 0.0825 inch diameter when subjected to a force of 21,600 grams at 190°C. The MI values of the polymer pipes are in a range of from 0.01 g/10 min to 10 g/10 min, or alternatively from 0.1 to 10 g/10 min. Alternatively, the polymer pipes can have MI values in the range of from 0.05 g/10 min to 5 g/10 min; alternatively, from 0.1 g/10 min to 1.0 g/10 min; or alternatively, from 0.2 g/10 min to 0.5 g/10 min. The MI values are

determined in accordance with ASTM D1238. The polymer pipes have HLMI values in the range of from 0.1 to 100 g/10 min; alternatively, from 1 to 10 g/10 min; alternatively, from 1 to 50 g/10 min; alternatively, from 2 to 20 g/10 min; or alternatively, from 4 to 15 g/10 min. The HLMI values are determined in accordance with ASTM D1238 condition B. In addition, the shear ratio (HLMI/MI) values of the polymer pipes are greater than 80; alternatively, greater than 100; alternatively, greater than 150; or alternatively, greater than 200.

Charpy impact testing is one method of predicting the pipe's resistance to rapid crack growth at low temperatures. In this test, compression molded plastic bars are cooled to various temperatures, and subjected to an impact test. The temperature at which a crack in a bar transitions from ductile to brittle failure is recorded, as well as the total energy at each temperature required to break the bar. Details of the test can be found in ASTM F2231. Results are usually reported as 1) the ductile to brittle transition temperature T_{db} (i.e., the Charpy critical temperature), and 2) the specific energy of breakage at a certain reference temperature, usually 0°C (i.e., the Charpy impact energy). The lower the T_{db} and the higher the impact energy, the better the resin's resistance to rapid crack growth. The polymer pipes described herein have a low T_{db} less than 0°C and a Charpy impact energy greater than 50 J/m. Alternatively, the T_{db} is less than -5°C; alternatively, less than -10°C; or alternatively, less than -20°C. Alternatively, the Charpy impact energy is greater than 75 J/m; alternatively, greater than 100 J/m; or alternatively, greater than 125 J/m.

The resistance of a pipe to slow crack growth is measured by pressurizing a section of a notched pipe (ASTM F1474; ISO 13479). The resistance of a pipe material to slow crack growth is well studied and documented. Typically, the resistance to slow crack growth of pipe products improves with increasing molecular weight, decreasing crystallinity (or density) of the starting resin, and proper placement of short chain branching in the molecular weight distribution. The inherent resistance of a pipe to slow crack growth is measured in tests such as the Pennsylvania notched-tensile test (PBNT; ASTM F1473) using compression-molded specimens. Sample bars are subjected to a constant load at 80°C until they finally break. The polymer pipes described herein display high Pent values of greater than 500 hours; alternatively, greater than 700 hours; or alternatively, greater than 1,000 hours.

In another embodiment, the previously described polymer compositions are blow molded into bottles. The MI values of the blow molded bottles are in the range of from 0.01 to 10 g/10 min; or alternatively, from 0.1 to 10 g/10 min. Alternatively, the blow molded bottles can have MI values in the range of from 0.1 g/10 min to 1 g/10 min; alternatively, from 0.15 g/10 min to 0.5 g/10 min; or alternatively, from 0.18 g/10 min to 0.4 g/10 min. The blow molded bottles also have HLMI values in the range of from 1 to 1,000 g/10 min; alternatively, from 1 to 10 g/10 min; alternatively, from 5 to 100 g/10 min; alternatively, from 10 to 80 g/10 min; alternatively, from 15 to 50 g/10 min; or alternatively, from 18 to 35 g/10 min.

10 Environmental Stress Crack Resistance (ESCR) measures a polymer's resistance to chemical attack and can be determined using ASTM D 1693, condition A and condition B. For blow molded bottles having HLMI values ranging from 15 to 30 g/10 min and densities greater than or equal to 0.952, both their ESCR-A values and their ESCR-B values are greater than 250; alternatively, greater than 500; alternatively, greater than 800; or
15 alternatively, greater than 1,000.

A polymer often tends to swell during blow molding extrusion. Percent weight swell measures the amount the molten resin expands immediately as it exits the die. It is a measure of the "memory" of the polymer chains as they seek to relax and thus reform the polymer shape. Weight swell is an important parameter as it determines how tight the die gap must be adjusted to provide a constant bottle weight. If a resin has high weight swell, the die gap required will be tighter to make the proper part weight. In so doing, it will require higher stress to push the resin through the die than a lower weight swell resin. Weight swell is defined as the ratio of the die gap to the final bottle wall thickness. The weight swell values of the polymer compositions described herein are usually less than 700; 20 alternatively, less than 500; alternatively, less than 450; or alternatively, less than 400.

As a polymer is subjected to increasing shear rates during extrusion, it eventually slips or experiences a so-called melt fracture. In an embodiment, the shear rates at the onset of melt fracture for the blow molded polymers are greater than 22,000/sec. Alternatively, the shear rates are greater than 24,000/sec; alternatively, greater than 26,000/sec; or
30 alternatively, greater than 28,000/sec.

EXAMPLES

The invention having been generally described, the following examples are given as particular embodiments of the invention and to demonstrate the practice and advantages thereof. It is understood that the examples are given by way of illustration and are not intended to limit the specification or the claims to follow in any manner.

EXAMPLE 1

A grade 963 chromium oxide/silica-titania catalyst obtained from W.R. Grace Company was activated in air at 800°C. To activate the catalyst, 10 grams were placed in a 1.75 inch quartz tube fitted with a sintered quartz disk at the bottom. While the catalyst was supported on the disk, dry air was blown up through the disk at the linear rate of from 1.6 to 1.8 standard cubic feet (0.045 to 0.051 cubic meters) per hour. An electric furnace around the quartz tube was then turned on and the temperature was raised at the rate of 400°C per hour to the indicated temperature, i.e., 800°C. At that temperature the catalyst was allowed to fluidize for three hours in the dry air. The temperature was then lowered to 350°C where the air was flushed out with dry nitrogen, and then the catalyst was reduced in the presence of carbon monoxide (CO) for 30 minutes. After a final flushing out of the CO with nitrogen, the catalyst was collected and stored under dry nitrogen, where it was protected from the atmosphere until ready for testing. It was never allowed to experience any exposure to the atmosphere.

The catalyst was then employed in four different runs to polymerize ethylene. The polymerization runs were made in a 2.2 liter steel reactor equipped with a marine stirrer running at 400 rpm. The reactor was surrounded by a steel jacket containing boiling methanol and connected to a steel condenser. The boiling point of the methanol was controlled by varying nitrogen pressure applied to the condenser and jacket, which permitted precise temperature control to within half a degree centigrade, with the help of electronic control instruments.

Unless otherwise stated, a small amount (normally 0.01 to 0.10 grams) of the catalyst was first charged under nitrogen to the dry reactor. Next 0.6 liter of isobutane liquid was added to the reactor, followed by a solution containing the non-transition metal Cp cocatalyst, and finally by another 0.6 liter of isobutane liquid. Then the reactor was heated

up to 95°C, followed by the addition of 30 psig (207 kPa) of hydrogen gas (H₂). Finally ethylene was added to the reactor to equal a fixed pressure of 550 psig (3792 kPa). The reaction mixture was stirred for one hour. As ethylene was consumed, more ethylene flowed into the reactor to maintain the pressure. The activity was noted by recording the flow of ethylene into the reactor to maintain the set pressure.

After the allotted time, the ethylene flow was stopped and the reactor was slowly depressurized and opened to recover a granular polymer powder. In all cases, the reactor was clean with no indication of any wall scale, coating, or other forms of fouling. The polymer powder was then removed and weighed. The activity was specified as grams of polymer produced per gram of solid oxide component charged per hour.

Run 1 was performed in the absence of a cocatalyst, runs 2 and 3 were run using different amounts of the trimethylsilylcyclopentadienyl lithium (TMS-Cp-Li) as a cocatalyst, and run 4 was run using biscyclopentadienyl magnesium (Cp₂Mg) as a cocatalyst. Table 1 below provides details regarding each run and the MI, HLMI, HLMI/MI, M_N, M_w, and PDI values of the polymer resin produced in each run. The methods used to determine such values are disclosed above. As shown in Table 1, the MI and HLMI values increased substantially when a non-transition metal Cp cocatalyst was used with H₂. When used without H₂, the melt index actually dropped, thus supporting the theory that chromocenyl sites form on the catalyst when the cocatalyst and H₂ are used. In addition, the breadth of the MWD, i.e., the PDI, increased when the cocatalyst was used with H₂.

EXAMPLE 2

A 969MPI grade Cr/silica-titania catalyst was obtained from W.R. Grace and activated in air at 650°C in the same manner as described in Example 1. It was then reduced in the presence of CO at a temperature of 370°C. The catalyst was then employed in several runs to polymerize ethylene at 95°C as described in Example 1. Most but not all of the runs were performed in the presence of H₂. Some runs were performed using no cocatalyst, and some runs were performed using Cp₂Mg cocatalyst, one of which additionally used triethylaluminum (TEA) cocatalyst. Other runs were performed using CpLi cocatalyst. Table 2 below provides details regarding each run and the MI, HLMI, HLMI/MI, M_N, M_w, and PDI values of the polymer resins produced in each run. The methods used to determine

such values are disclosed above. As shown in Table 2, the MI and HLMI values generally increased when a non-transition metal Cp cocatalyst was used with H₂. In addition, the breadth of the MWD, i.e., the PDI, increased when the cocatalyst was used with H₂.

EXAMPLE 3

5 A 963 grade Cr/silica-titania catalyst obtained from W.R. Grace Corp., was calcined in air at 650°C as described above in Example 1. It was then reduced in the presence of CO at a temperature of 370°C. The catalyst was then employed in two different runs to polymerize ethylene as described in Example 1. One run was performed in the absence of a cocatalyst and in the absence of H₂. The other run was performed using Cp₂Mg as a
10 cocatalyst and in the presence of H₂. Table 3 below provides details regarding each run and the MI, HLMI, HLMI/MI, M_N, M_w, and PDI values of the polymer resin produced in each run. The methods used to determine such values are disclosed above. As shown in Table 3, the MI and HLMI values increased substantially when the Cp₂Mg cocatalyst was used with H₂. In addition, the breadth of the MWD, i.e., the PDI, increased when the cocatalyst was
15 used with H₂.

EXAMPLE 4

A 969MPI grade Cr/silica-titania catalyst was obtained from W.R. Grace Corp. and calcined in air at 650°C as described in Example 1. The catalyst and 4 ppm of Cp₂Mg cocatalyst based on the weight of the isobutane added were then employed in three runs to
20 polymerize ethylene in the presence of H₂ at 95°C and 30 psig (207 kPa). The catalyst was reduced in the presence of CO at a temperature of 371°C before two of the three runs. A triethylaluminum cocatalyst was additionally used in one of these runs. The catalyst and the cocatalyst(s) were suspended in an isobutane diluent within a pipe loop reactor during these different runs. Table 4 below provides details regarding each run and the MI, HLMI,
25 HLMI/MI values of the polymer resins produced in each run. The methods used to determine such values are disclosed above. These values improved when TEA cocatalyst was used to supplement the Cp₂Mg catalyst. In the run in which the catalyst had not been reduced beforehand, the catalyst exhibited little activity. For Tables 1 - 4, activity is

expressed in grams of resin produced per gram of catalyst per hour. Productivity is expressed in grams of resin per gram of catalyst.

Table 1

Run #	Non-Transition Metal Cp Treatment	Catalyst Charge (g)	Yield (g)	Run Time (min.)	Prod. (g/g)	Activity (g/g/h)	MI (g/10 min.)	HLMI (g/10 min.)	HLMI/MI	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	PDI
1	none	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

Table 2

Run #	Non-Transition Metal Cp Treatment	H ₂ psig on Rx	Catalyst Charge (g)	Yield (g)	Run Time (min.)	Prod. (g/g)	Activity (g/g/h)	MI (g/10 min.)	HLMI (g/10 min.)	HLMI/MI	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	PDI
5	none	0	0.0536	133	62	2481	2401	0	0.4		32.8	724.4	22.0
6	none	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	733.6	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				

23

Table 3

Run #	Non-Transition Metal Cp Treatment	H ₂ psig on Rx	Catalyst Charge (g)	Yield (g)	Run Time (min.)	Prod. (g/g)	Activity (g/g/h)	MI (g/10 mm.)	HLMI (g/10 mm.)	HLMI/MI	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	PDI
15	none	0	0.0436	168	94	3853	2459	0	0.79		20.2	736.0	36.4
16	1ppm Cp ₂ Mg	30	0.0566	70	60	1237	1237	0.0254	6.55	258	7.2	838.5	116.3

5

Table 4

Run #	CO Reduction	Other Cocatalyst	Catalyst Charge (g)	Yield (g)	Run Time (min.)	Prod. (g/g)	Activity (g/g/h)	MI (g/10 mm.)	HLMI (g/10 mm.)	HLMI/MI
17	none	none	0.0873	2	53	23	26			
18	371C	none	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

25 48

EXAMPLE 5

A 963 grade Cr/silica-titania catalyst was calcined in air at 800°C and reduced in the presence of CO at a temperature of 370°C, as described in Example 1. The catalyst was then employed in three different runs to polymerize ethylene in the presence of H₂ at 95°C and 30 psig (207 kPa), again as described in Example 1. A first run was performed using TMS-Cp-Li as the cocatalyst, a second run was performed using Cp₂Mg as the cocatalyst, and a third run was performed using no cocatalyst. Figure 1 illustrates the molecular weight distributions of the polymer resins produced in these runs. The breadths of the molecular weight distributions of the polymer resins produced using the non-transition metal Cp cocatalysts were greater than that of the polymer resin produced in the absence of such cocatalyst. They were also shifted to the left, indicating an exaggerated effect of H₂ due to the influence of the Cp compound.

EXAMPLE 6

A 969MPI Cr/silica-titania catalyst was calcined in air at 650°C as described in Example 1. It was then reduced in the presence of CO at a temperature of 370°C. The catalyst was then employed in several runs to polymerize ethylene in the presence of H₂ at 95°C and 30 psig (207 kPa), again as described in Example 1. All runs but one were performed using Cp₂Mg cocatalyst, and one additional run was performed using 8 ppm of TRA cocatalyst along with the Cp₂Mg cocatalyst. Figure 2 illustrates the molecular weight distributions of the polymer resins produced in these runs. Again, the breadths of the molecular weight distributions of the polymer resins produced using the non-transition metal Cp cocatalysts were greater than that of the polymer resin produced in the absence of such cocatalyst. They were also shifted to the left, indicating the effect of H₂.

EXAMPLE 7

A 969MPI grade Cr/silica-titania catalyst was calcined in air at 600°C and reduced in the presence of CO at a temperature of 370°C as described in Example 1. The catalyst was then employed in two different runs to polymerize ethylene in the presence of H₂ at 95°C and 30 psig (207 kPa) as described in example 1. A first run was performed using CpLi as the cocatalyst,

and a second run was performed using no cocatalyst. Figure 3 illustrates the molecular weight distributions of the polymer resins produced in these runs. The breadth of the molecular weight distribution of the polymer resin produced using the CpLi cocatalyst was slightly greater than that of the polymer resin produced in the absence of such cocatalyst. Again, it was shifted to the left, indicating that the effect of H₂ was exaggerated by the cocatalyst.

EXAMPLE 8

The following procedure was followed to produce polymer resins in a pilot plant reactor. Larger quantities of grade 964 Cr/silica-titania catalyst than in previous examples were activated by calcination in air at 650°C for use in a 23-gallon loop reactor. Then 1.5 pounds (680 grams) of the catalyst were charged to a 6-inch diameter stainless steel furnace, which was heated by electric heating coils surrounding it. Dry air rose up through a sintered metal grid plate at the rate of 0.12 to 0.20 linear feet (0.036 to 0.06 meters) per second to fluidize the catalyst. The catalyst was heated up to the desired temperature, i.e., 650°C in this example, over a period of five hours. It was held at that temperature for another six hours. The catalyst was given a final treatment in carbon monoxide (CO) before being discharged from the furnace and stored under nitrogen. This was done in order to reduce the hexavalent chromium to its divalent state. This was accomplished by cooling down the catalyst from 650°C to 370°C while fluidizing the catalyst in dry air. The air was then replaced by nitrogen for 10 minutes, and then 10% CO by volume of the total gas was added. This CO treatment lasted 1 hour, after which the catalyst was flushed clean with nitrogen for 1 hour and cooled down to room temperature and stored under dry nitrogen until being used. 65% to 85% of the catalyst weight charged was recovered. The lost weight was water and very fine material.

While the original hexavalent catalysts were usually orange or yellow, this reduced divalent catalyst appeared blue and chemiluminesced brightly when exposed to oxygen.

The activated catalyst was employed in various runs with different amounts of Cp₂Mg cocatalyst to polymerize ethylene that had been dried over activated alumina. Liquid isobutane that had been degassed by fractionation and dried over alumina was used as the diluent.

The reactor was a 15.2 cm diameter pipe loop filled with liquid and having a volume of 23 gallons (87 liters). The reactor pressure was 600 psig (4137 kPa). The reactor temperature was varied over the range of 88°C to 94°C. The reactor was operated to have a residence time

of 1.25 hours. The catalyst was added through a 0.35 cc circulating ball-check feeder. At steady state conditions the isobutane feed rate was 46 L/hr and the ethylene feed rate was 30 lbs/hr (13.6 kg/hr). The ethylene concentration in the diluent was 8 to 12 mole%. Hydrogen was added in concentrations ranging from 0.4 to 1.1 mole % based on the total moles of the diluent. The Cp_2Mg cocatalyst was added in concentrations ranging from 0.25 to 1.1 parts per million by weight of the diluent. The Cp_2Mg cocatalyst was added as a hydrocarbon stream into a pre-contacting vessel into which the catalyst was also added continuously. The isobutane flow through the pre-contacting vessel was adjusted so that the contact time between the catalyst and cocatalyst was 20 minutes on average. After that amount of time, the contacted catalyst and cocatalyst are then fed into the reactor. To prevent static buildup in the reactor, a small amount (<5 ppm of diluent) of STADIS 450 antistatic agent sold by Octel Corp. was usually added. The polymer was removed from the reactor at a rate of 25 lbs/hour (11.3 kg/hour) and recovered in a flash chamber. A Vulcan dryer was used to dry the polymer under nitrogen at 60 to 80°C.

The polymers produced in these runs were blown into 1 mil (0.001 inch)-thick films on a high density processing line. The line used was a 1.5 inch diameter Davis-Standard extruder with L/D of 24:1, having a barrel temperature of from 210°C to 230°C, a screw speed of 30 rpm, and an output of 17 to 18 pounds per hour, feeding a 2 inch diameter Sano die having a 35 mil gap. Films of typically 0.001-0.0005 inch (1 to 0.5 mil) thickness were blown on a 4:1 blow-p ratio and a production rate of 65 ft/min. Frostline heights were usually 14 inches. After cooling, the film passed through an A-frame with a resultant flattened width of 12.5 inches.

Various properties of the films produced using the Cp_2Mg cocatalyst were tested and compared to the same properties of a 1 mil (0.001 inch) thick film produced from a commercial high density film resin sold by Chevron Phillips Chemical Company LLC and its licensees as TR-130 resin. The results of these tests are shown in Table 5 below. In particular, the density and melt index of each film resin was determined in the manner described previously. Each film was subjected to the dart impact test in accordance with ASTM D 1709-75. The dart impact test is a standard test method for determining the impact resistance of polyethylene films. It is the energy needed to rupture a one millimeter thick film upon impact of a free falling dart. This method establishes the weight of the dart dropped from a height of 26 inches, which causes 50% of the samples to break. All but one of the Cp_2Mg produced films had dart impacts higher than or comparable to the TR-130 produced film. Another measure

of film toughness is the Spencer Impact resistance (also known as the pendulum impact strength). The Spencer Impact resistance of each film was also determined in accordance with ASTM D 3420. These values of the Cp_2Mg produced films were higher than or similar to that of the TR-130 produced film.

5 Each film was further subjected to a tear resistance test in accordance with ASTM D 1922. This test is a standard test method for determining the propagation tear resistance of a polymer film and is a modification of the Elmendorf tear test used for paper. The method determines the average energy in grams required to propagate a tear through 2.5 inches of film in the machine extrusion direction (MD) or transverse direction (TD) as indicated. The
10 MD and TD tear resistances of the Cp_2Mg produced films were substantially higher than those of the TR-130 produced film.

Table 5 also shows the motor load in amperes and the die pressure in psig generated while processing the film. They indicate the amount of resistance the molten polymer offered against the screw. One can see that the polymers produced with a metal Cp cocatalyst in
15 general processed with greater ease than the control polymer, even though many of them had higher melt viscosity values (lower melt index values). The ease of processing can determine the rate at which film can be processed and thus the capacity of a film line.

EXAMPLE 9

As shown in Table 6, Cr/silica-titania catalyst grades 963 and 964 from W.R. Grace
20 were used to produce polymer resins in a pilot plant reactor as described above in Example 8. The catalysts were activated at 600°C and 650°C, followed in many cases by reduction in CO at 370°C. The reactor temperature was 82 to 91 °C, the ethylene concentration was 10 to 14 % by moles of the diluent, and the hydrogen concentration was 0.3 to 0.4 % by moles of the diluent. As indicated in Table 6, a Cp_2Mg cocatalyst was used in most of the runs in concentrations
25 ranging from 0.25 to 1 ppm based on the weight of the diluent. However, one run was performed with no cocatalyst and another run was performed with TEB as the cocatalyst.

The polymer resins produced in these runs were extruded into pipes. The pipe extrusion was performed by melting and conveying polyethylene pellets into an annular shape and solidifying that shape during a cooling process. All pipe products tested in this study were
30 made using a 2 inch Davis-Standard Single Screw Extruder (smoothbore) and a 220°C set

temperature on the extruder and die. The samples were extruded at 150 lb/hr using a Barrier screw. The melt temperatures ranged from 232 to 238 °C. A two inch die was used. To cool the pipe and "freeze in" the desired dimensions, cooling was accomplished by the use of several water tanks where the pipe was sprayed with water on the pipe exterior. Thus, the pipe was cooled from the outside surface to the inside surface. Per D2513 "Standard Specification for Thermoplastic Gas Pressure Pipe, Tubing, and Fittings", the maximum wall thickness eccentricity is 12% and the maximum ovality is 5%. The resins produced using metal Cp cocatalysts fell within those values.

A TR-480 pipe resin sold by Chevron Phillips Chemical Company and made from a chromium-based catalyst was tested as the control. Also, an H516 polyethylene resin sold by Chevron Phillips Chemical Company was tested as a control. It was made using a Ziegler-Natta catalyst in a bimodal process. A third control resin was produced using the same catalyst but a different cocatalyst, i.e., triethylboron, was used.

Various properties of the pipes were tested, and the results of these tests are shown in Table 6. The HLMI, density, M_w , M_n , and PDI of each resin, and the Charpy critical temperature, Charpy energy, and PENT of each pipe were tested using the methods described previously. Normally PENT increases as the density of the resin decreases. However, one can see in the table that some of the polymers described herein, despite having higher densities, also have higher PENT values than the control resins that are even equivalent to the bimodal grade H516 resin, which is more difficult to make and to process into pipe. The Charpy critical temperatures were also much lower for the polymers described herein, which indicate high resistance to rapid crack propagation. The total energy adsorbed (at 25°C Charpy Impact) was also very high for all of the polymers described herein relative to the control resins.

Standard PB-100 screening hoop stress tests were also run on these polymers. In this test, a two foot length of pipe was pressured to the indicated pressure and then immersed in a water bath set at the indicated temperature. The duration of time that each pipe lasted (the average of three) was then recorded.

EXAMPLE 10

A grade 964 Cr/silica-titania catalyst from W.R. Grace was used to produce polymer resins in a pilot plant reactor as described above in Example 8. The catalyst was activated at

650°C and reduced in the presence of CO at a temperature of 370°C. The catalyst was employed with different amounts of the Cp2Mg cocatalyst in various runs to polymerize ethylene at 94 to 102°C in the presence of 0.3 to 0.4 mol% H2 based on the isobutane diluent. The ethylene content in the reactor was 10 mol% ethylene based on the isobutane diluent. The resulting polymers and their properties are shown in Table 7.

The polymers produced are useful for blow molding applications. Blow molding evaluations were conducted by blowing a one gallon (105.1 grams) bottle on a UNILOY 2016 single head blow molding machine (sold by Uniloy Milacron Inc.) using a 2.5 inch diameter die, 20 degree diverging die, 32% accumulator position, 8.5 second blow time, 0.10 second blow delay, 0.75 second pre-blow delay and a 45°F mold temperature. A reciprocating screw speed of 45 rpm was used, providing parison extrusion at shear rates greater than 10,000/sec through the die.

The polymers' ease of processing during blow molding was determined using known measurements. The first measure, listed as "Output" in Table 7, was calculated from the cycle time of the machine and the weight of the bottle and flashing. This measure describes the rate of bottle output in lbs of polymer per hour at which the resin in question was blow molded into bottles during normal operation, and it would describe the commercial rate of bottle production. The second measure was the cycle time, i.e., the time needed to make the bottle and was measured in seconds. Another measure of processing ease is the head pressure, which measures the maximum pressure at the die plate during the extrusion of the bottle. In other words, it is the pressure at the die plate as the bottles are being blown.

The previously discussed weight swell values for the polymers during blow molding were also determined as shown in Table 7. Another measurement of the swell is the die swell or the diameter swell, which is the ratio of the parison diameter to the die diameter. These numbers were referenced to a standard commercial blow molding polyethylene resin known as MARLEX® 5502BN resin, which was obtained from Chevron Phillips Chemical Company.

The onset of melt fracture of each resin was evaluated on the same UNILOY machine by opening the die gap and extruding the resin. The shear rate was increased steadily by increasing the screw rpm. The onset was the rpm at which the parison showed visible signs of melt fracture, such as a shark skin appearance or a distorted surface. This rate was then

translated into the shear rate listed in Table 7. A high value indicated that the polymer could be processed at high rates without melt fracture.

Environmental stress crack resistance was also tested using ten 1-gallon bottles made as described above on a UNILOY 2016 machine. The bottles were filled with a 10% Orvus-K detergent solution, capped, and placed in a 140°F hot room. Bottle failures were noted each day until all had broken, and a 50% mean failure time was calculated for each set.

The bottle toughness of the ten 1-gallon bottles was measured by the Izod impact test (Izod Impact, notched (kJ/m²): ASTM D256(a)-84). A higher number indicated greater toughness. Drop impact tests were also performed to measure bottle toughness by filling the 1-gallon bottles completely full of water and then sealing the bottles by means of a screw cap. These liquid filled bottles were then dropped from a vertical position onto a flat surface from progressively higher levels up to 12 feet high or until the bottle ruptured upon impact. A new bottle was used for each drop.

Based on the results shown in Table 7, various properties of the bottles produced using the Cp₂Mg cocatalyst (the polymers disclosed herein) were found to be superior when compared to the same properties of bottles produced from the standard MARLEX® HHM 5502BN polyethylene resin sold by Chevron Phillips Chemical Company. This resin, which has been sold for 35 years, has become a standard of the industry because of its excellent processing characteristics. However, one can see in Table 7 from the cycle times, output rates, melt fracture shear rates, and head pressure that the polymers disclosed herein processed better. One can also see that the polymers disclosed herein had superior ESCR and impact properties. Their ESCR values were more than ten times greater than those values for the MARLEX® HHM 5502BN resin. The polymers disclosed herein further exhibited a lower swell.

A commercially available resin known as ALATHON® LS4400S bimodal resin, which is sold by Equistar Chemicals, LP, was also compared. This bimodal resin is known for its high ESCR. The results in Table 7 below indicate that the polymers produced using the metal Cp cocatalyst also exhibited high ESCR values. In fact, both the ASTM ESCR values and the bottle ESCR of these polymers were quite surprising. The Izod impact and bottle drop properties of the polymers produced using the metal Cp cocatalyst were also very good compared to the control resins.

Table 5						
Resin	1	2	3	4	5	6
MgCp ₂ Added (ppm)	0.25	0.25	0.5	1.1	1.1	Commercial TR130
Density (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
M _n (kg/mol)	13.97	10.05	15.67	7.1	10.14	13.8
M _w (kg/mol)	197.49	228.18	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	8.68E+05	1.38E+06	2.95E+08	4.56E+05
Tau (s)	8.75E-01	1.34E+00	2.40E+00	8.07E+00	1.45E+01	1.34
CY-a ² parameter	1.75E-01	0.1606	1.55E-01	1.57E-01	0.1473	0.1729
Dart Impact (g)	83	80	90	50	113	81
Spencer Impact (J)	0.45	0.63	0.48	0.81	0.91	0.45
MD Tear Resistance (g)	63	100	59	89	70	52
TD Tear Resistance (g)	704	712	843	781	918	672
Pressure (psig)	1600	1150	1150	1100	1250	1200
Motor Load (amp)	5.7	5.1	5.1	4.1	5.6	5.9

32

Table 6								
Sample	7	8	9	10	11	12	13	14
Catalyst	964, 650°C CO Reduced	963, 650°C CO Reduced	964, 650°C CO Reduced	964, 650°C CO Reduced	964, 650°C CO Reduced	963, 600°C	963, 600°C	HS16
Cp/Mg added	0.25 ppm	1 ppm	0.5 ppm	1 ppm	1 ppm	none	5 ppm TRB	ZN Bimodal
HLMI (g/10 min.)	6.7	5.4	6.9	10	11	10	8.5	8
Density (g/cc)	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/mol)	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
E _{on} (0) (Pa s)	4.08x10 ⁻⁶	2.82x10 ⁻⁷	5.78x10 ⁻⁸	1.50x10 ⁻⁷	2.49x10 ⁻⁷	1.54x10 ⁻⁶	4.6x10 ⁻⁶	2.74x10 ⁻⁵
Tau (s)	28.8	48	53	269	537	5.2	55	1.9
CY- <i>a</i> ² parameter	0.1840	0.1985	0.1918	0.1889	0.1815	0.1629	0.205	0.3093
Charpy								
Critical Temp. °C	-24.2	-24.3	-25.3	-3.0	-2.4	-3.4	-4.4	-22.0
Total Energy at 23°C (J/m)	128	144	144	98	86	36	69	129
PRNT (h)	27 (D)	>750	84 (D)	>750	>750	13	456	>750
Hoop Stress								
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

27

Table 7										
Run ID		MARLEX HEM 5902BN	ALATHON LS44008							
Sample		15	16	17	18	19	20	21	22	23
Cp/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
MI/MI	(g/10 min)	34.98	33.08	22.56	18.81	21.10	16.63	21.44	21.00	19.54
HD/HD		89.7	97.3	150.4	99.0	100.5	83.5	69.2	67.7	63.0
Density	(g/cm)	0.9537	0.9545	0.9530	0.9499	0.9536	0.9533	0.9548	0.9540	0.9541
M _w	(g/mol)	168.52	191.55	413.7	320.0	340.6	337.7	253.0	230.4	238.2
M _n	(g/mol)	2143	1869	8785	6748	6617	7112	4733	2937	3783
PD		8.042	10.475	37.148	24.745	25.730	21.119	14.839	13.993	15.341
H	(Pa-s)	621600	1486000	14380000	1566000	1365000	717700	229400	325600	419000
T _g	(°)	1.348	2.323	151.1	5.948	5.398	2.119	0.633	0.6893	0.9632
CY "n" parameter		0.1432	0.1254	0.1348	0.1325	0.1539	0.1687	0.1754	0.1714	0.1689
Notched Izod	(ft-lb/in)	2.292F	1.572F	1.608F	2.132F	2.237F	2.948F	2.773F	2.719F	2.524F
Tensile Impact	(ft-lb/in)	53.4	71.9	63.0	75.3	69.0	97.0	78.6	75.9	71.4
HSC A, F50	(in)	34	143	> 1000	> 1000	> 1000	506	183	269	239
HSC B, F50	(in)	31	124	> 1000	> 1000	> 1000	722	154	244	210
Notch HSC, 10% Icy F50	(in)	213	165	> 1175	> 1175	> 1175	832	647	991	439
Notch Drop Impact	(ft)	> 12	10.5	10.7	11.5	> 12	> 12	> 12	> 12	> 12
Prod Weight	(g)	160	161	179	157	153	160	164	157	158
Cycle Time	(s)	11.7	11.6	15.5	11.4	11.8	11.4	11.4	11.4	11.5
Dev Gap	(in)	0.0129	0.0200	0.0120	0.0154	0.0151	0.0174	0.0166	0.0161	0.0166
Weight Swell	(%)	450	320	676	433	420	378	414	408	396
Diameter Swell	(%)	33.6	32.4	39.0	36.0	41.6	47.7	48.5	47.7	46.7
Melt Temperature	(°F)	381	381	381	381	381	381	382	381	381
Head Pressure	(psi)	5180	4650	5360	5730	5700	5570	5370	5440	5370
Output	(lb/hr)	113.9	110.1	91.6	109.3	102.8	111.3	114.1	108.2	108.9
Shear Rate	(1/s)	26274	15770	29298	23890	25863	20185	22308	23582	23731

27

While preferred embodiments of the invention have been shown and described, modifications thereof can be made by one skilled in the art without departing from the spirit and teachings of the invention. The embodiments described herein are exemplary only, and are not intended to be limiting. Many variations and modifications of the invention disclosed herein are possible and are within the scope of the invention. Use of the term "optionally" with respect to any element of a claim is intended to mean that the subject element is required, or alternatively, is not required. Both alternatives are intended to be within the scope of the claim.

Accordingly, the scope of protection is not limited by the description set out above but is only limited by the scope of the claims that follow, including all equivalents of the subject matter of the claims. Each and every claim is incorporated into the specification as an embodiment of the present invention. Thus, the claims are a further description and are an addition to the preferred embodiments of the present invention. The discussion of a reference herein is not an admission that it is prior art to the present invention, especially any reference that can have a publication date after the priority date of this application. The disclosures of all patents, patent applications, and publications cited herein are hereby incorporated by reference, to the extent that they provide exemplary, procedural, or other details supplementary to those set forth herein.

36 ~~17~~**What is claimed:****1. A catalyst system comprising:****a) a catalyst comprising chromium; and****b) a cocatalyst comprising a non-transition metal cyclopentadienyl (Cp) compound.**

5 **2. The catalyst system of claim 1, wherein the non-transition metal Cp compound comprises a Group I metal Cp compound, a Group II metal Cp compound, a Group III metal Cp compound, or combinations thereof.**

10 **3. The catalyst system of claim 1, wherein the non-transition metal Cp compound comprises a non-transition metal Cp compound, a non-transition metal fluorenyl compound, a non-transition metal indenyl compound, or combinations thereof.**

4. **The catalyst system of claim 1, wherein the non-transition metal Cp compound comprises cyclopentadienyl lithium, dicyclopentadienyl magnesium, a lithium aluminum cyclopentadienyl trialkyl, or combinations thereof.**

15 **5. The catalyst system of claim 1, wherein the catalyst comprises a support comprising silica, alumina, aluminophosphate, titania, zirconia, alumina, borla, thorla, magnesia, or combinations thereof.**

20 **6. The catalyst system of claim 5, wherein the catalyst is activated in an oxygen-containing ambient atmosphere at a temperature in a range of from 400°C to 900°C and then reduced in carbon monoxide at a temperature in a range of from 200°C to 800°C.**

7. **The catalyst system of claim 1, wherein a mole ratio of the non-transition metal Cp compound to the chromium is in a range of from 0.001 to 10.**

8. **The catalyst system of claim 1, wherein the non-transition metal Cp compound comprises one or more substituents.**

25

9. The catalyst system of claim 8, wherein the one or more substituents comprise an alkyl group, an aryl group, an alkylaryl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an alkylsilyl group, or combinations thereof.
10. A use of the catalyst system of any of claims 1 to 9 in an olefin polymerization reaction.
11. A method of preparing a catalyst comprising contacting a support with chromium and with a non-transition metal cyclopentadienyl (Cp) compound.
12. The method of claim 11, wherein said contacting the support with the non-transition metal Cp compound comprises impregnating the support with a solution comprising the non-transition metal Cp compound.
13. The method of claim 11, wherein said contacting the support with the non-transition metal Cp compound comprises separately introducing to a reactor the non-transition metal Cp compound and the support comprising the chromium.
14. The method of claim 11, wherein the non-transition metal Cp compound and the support comprising the chromium are contacted continuously for a period of from 1 minute to 2 hours before entering a reactor.
15. The method of claim 11, wherein the non-transition metal Cp compound comprises a Group I metal Cp compound, a Group II metal Cp compound, a Group III metal Cp compound, or combinations thereof.
16. The method of claim 11, wherein the non-transition metal Cp compound comprises a non-transition metal Cp compound, a non-transition metal fluorenyl compound, a non-transition metal indenyl compound, or combinations thereof.
17. The method of claim 11, wherein the non-transition metal Cp compound comprises cyclopentadienyl lithium, bicyclopentadienyl magnesium, a lithium aluminum cyclopentadienyl trialkyl, or combinations thereof.
18. The method of claim 11, wherein the non-transition metal Cp compound comprises one or more substituents.

19. The method of claim 18, wherein the one or more substituents comprise an alkyl group, an aryl group, an alkylaryl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an alkylsilyl group, or combinations thereof.
20. The method of claim 11, wherein the support comprises silica, alumina, aluminophosphate, titania, zirconia, alumina, boria, thorium, magnesia, or combinations thereof.
21. The method of claim 11, further comprising activating the catalyst via calcination at a temperature in a range of from 400°C to 1,000°C.
22. The method of claim 11, further comprising reducing the catalyst at a temperature in a range of from 200°C to 800°C.
23. The method of claim 22, wherein the catalyst is reduced in the presence of carbon monoxide.
24. The method of claim 11, wherein a mole ratio of the non-transition metal Cp compound to the chromium in the catalyst is in a range of from 0.003 to 20.
25. A method of polymerizing at least one olefin, comprising contacting the at least one olefin with a catalyst comprising chromium and with a cocatalyst comprising a non-transition metal cyclopentadienyl (Cp) compound.
26. The method of claim 25, wherein the contacting is performed in the presence of hydrogen.
27. The method of claim 25, further comprising introducing the catalyst, the cocatalyst, or both to a liquid in which the polymerization is carried out before the contacting, and wherein an amount of the non-transition metal Cp compound present in the liquid is in a range of from 0.01 ppm to 50 ppm.
28. The method of claim 27, wherein an amount of the non-transition metal Cp compound present in the liquid is in a range of from 0.01 ppm to 50 ppm.
29. The method of claim 26, wherein the cocatalyst increases a MI of a polymer produced by the polymerization by equal to or greater than 50%.

24

30. The method of claim 26, wherein the cocatalyst increases a HLMI of a polymer produced by the polymerization by equal to or greater than 50%.
31. The method of claim 26, wherein the cocatalyst increases a M_w of a polymer produced by the polymerization by equal to or greater than 25%.
- 5 32. The method of claim 26, wherein the cocatalyst decreases a M_n of a polymer produced by the polymerization by equal to or greater than 20%.
33. The method of claim 26, wherein the cocatalyst increases a M_w of a polymer produced by the polymerization by equal to or greater than 25% and decreases a M_n of the polymer by equal to or greater than 20%.
- 10 34. A polymer produced by the method of any one of claims 25 to 33.
35. A polymer composition having a M_w greater than 600,000 g/mol and a MI in a range of from 0.01 g/10 min to 10 g/10 min.
36. The polymer composition of claim 35 having a HLMI in a range of from 1 g/10 min to 10 g/10 min.
- 15 37. The polymer composition of claims 35 or 36, wherein the polymer composition comprises polyethylene or a copolymer of ethylene and 1-hexene.
38. A polymer composition having a M_w greater than 400,000 g/mol and an E_0 less than 10^8 Pa·s.
39. The polymer composition of claim 38, wherein the E_0 is less than 5×10^7 Pa·s.
- 20 40. A polymer composition having a rheological breadth parameter greater than 0.15 and a PDI greater than 30.
41. The polymer compositions of claims 38 or 40, wherein the polymer composition comprises polyethylene or a copolymer of ethylene and 1-hexene.
42. A polymer composition having a PDI greater than 30, a Charpy critical temperature less than 0°C, and a Charpy energy greater than 50 J/m.
- 25

25

43. The polymer composition of claim 42, wherein the polymer composition comprises polyethylene or a copolymer of ethylene and 1-hexene.
44. The polymer composition of claims 40 or 42, wherein the PDI is greater than 40.
45. The polymer composition of claim 42, wherein the PDI is greater than 50.
- 5 46. The polymer composition of claim 42, wherein the Charpy energy is greater than 75 J/m.
47. The polymer composition of claims 42 or 46, wherein the Charpy critical temperature is less than -10°C.
48. The polymer composition of claims 42 or 46, wherein the Charpy critical temperature
10 is less than -20°C.
49. The polymer composition of claim 42 comprising a polymer having a HLMI/MI ratio greater than 150, wherein the Charpy critical temperature is less than -15°C, and the Charpy energy is greater than 75 J/m.
50. The polymer composition of claim 49, wherein the polymer composition comprises
15 polyethylene or a copolymer of ethylene and 1-hexene.
51. The polymer composition of claim 49, wherein the HLMI/MI ratio is greater than 200.
52. The polymer composition of claim 49, wherein the Charpy critical temperature is less than -20°C.
53. The polymer composition of claim 49, wherein the Charpy energy is greater than 100
20 J/m.
54. The polymer composition of claim 49, wherein the Charpy energy is greater than 125 J/m.
55. An article of manufacture comprising the polymer composition of any one of claims 35, 38, or 40.

56. The article of manufacture of claim 55, comprising an extruded article, an injection molded article, a thermoformed article, a fiber, a cast article, or combinations thereof.
57. The article of manufacture of claim 55 comprising a polymer having a M_w greater than 600,000 g/mol and wherein the polymer has a HLMI in a range of from 1 g/10 min to 10 g/10 min.
58. The article of manufacture of claim 57, comprising an extruded article, an injection molded article, a thermoformed article, a fiber, a cast article, or combinations thereof.
59. The article of manufacture of claim 55, comprising an extruded article, an injection molded article, a thermoformed article, a fiber, a cast article, or combinations thereof.
60. A polymer of ethylene and hexene having a HLMI in a range of from 15 g/10 min to 50 g/10 min, a density greater than 0.952 g/cc, and an ESCR condition A greater than 250 hours.
61. The polymer of claim 60, wherein the ESCR condition A is greater than 500 hours.
62. The polymer of claim 60, wherein the density is greater than 0.954 g/cc, and the ESCR condition A is greater than 1,000 hours.
63. The polymer of claim 60 having an ESCR condition B greater than 500 hours.
64. The polymer of claim 60 having an ESCR condition B greater than 1,000 hours, wherein the density is greater than 0.954 g/cc.
65. A polymer of ethylene and hexene having a HLMI in a range of from 15 g/10 min to 50 g/10 min, an ESCR condition A greater than 800 hours, and a weight swell less than 700%.
66. The polymer of claim 65, wherein the weight swell is less than 500%.
67. The polymer of claim 65 having an onset of melt fracture greater than 24,000/sec, wherein the weight swell is less than 500%, and wherein the ESCR condition A is greater than 1,000 hours.
68. The polymer of claim 65, wherein the weight swell is less than 450%.

23

69. The polymer of claim 65, wherein the weight swell is less than 400%.
70. A polymer of ethylene and hexene having a HLMI in a range of from 15 g/10 min to 50 g/10 min, an ESCR condition A greater than 800 hours, and a weight swell less than that exhibited by the commercial resin HHM 5502 when molded under control conditions.
- 5 71. A polymer of ethylene and hexene having a HLMI in a range of from 15 g/10 min to 50 g/10 min, an ESCR condition A greater than 800 hours, and an onset of melt fracture greater than 26,000 /sec.
- 10 72. The polymer of claim 71, wherein the onset of melt fracture is greater than 28,000 /sec.
73. A polymer of ethylene and hexene having a HLMI in a range of from 15 g/10 min to 50 g/10 min, an ESCR condition A greater than 800 hours, and an onset of melt fracture greater than that exhibited by the commercial resin HHM 5502 when molded under control conditions.
- 15 74. The polymer of claim 73 having a HLMI in a range of from 15 g/10 min to 50 g/10 min, an ESCR condition A greater than 1,000 hours, a weight swell less than 500%, and an onset of melt fracture greater than 24,000 /sec.
75. A use of the polymer as defined in any one of claims 35, 38, 40, 60, 65, 71, 72, 73, or 74.
- 20 76. An article of manufacture comprising the polymer composition of any one of claims 60, 65, 71, 72, 73, or 74.

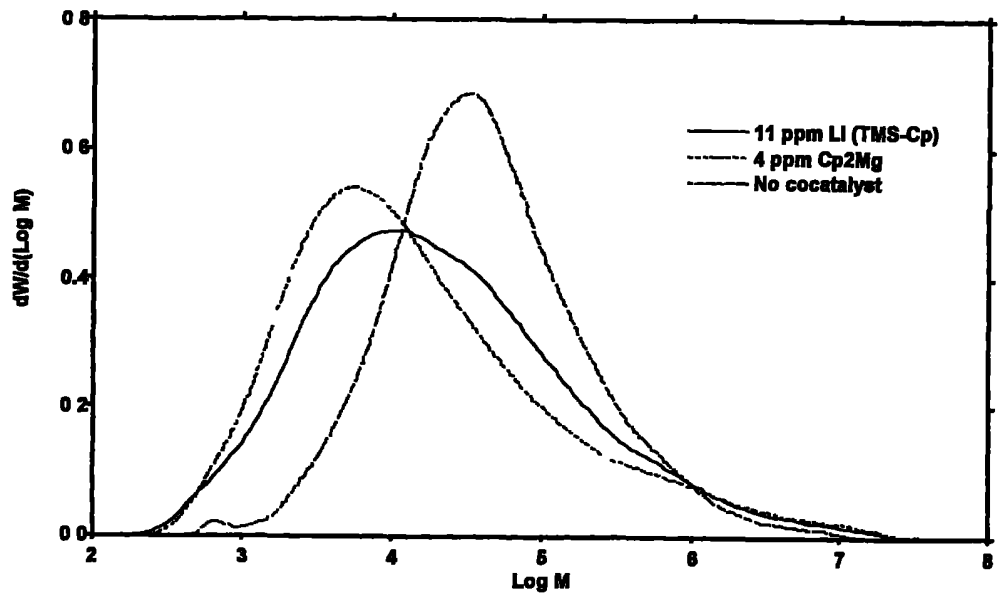


Figure 1

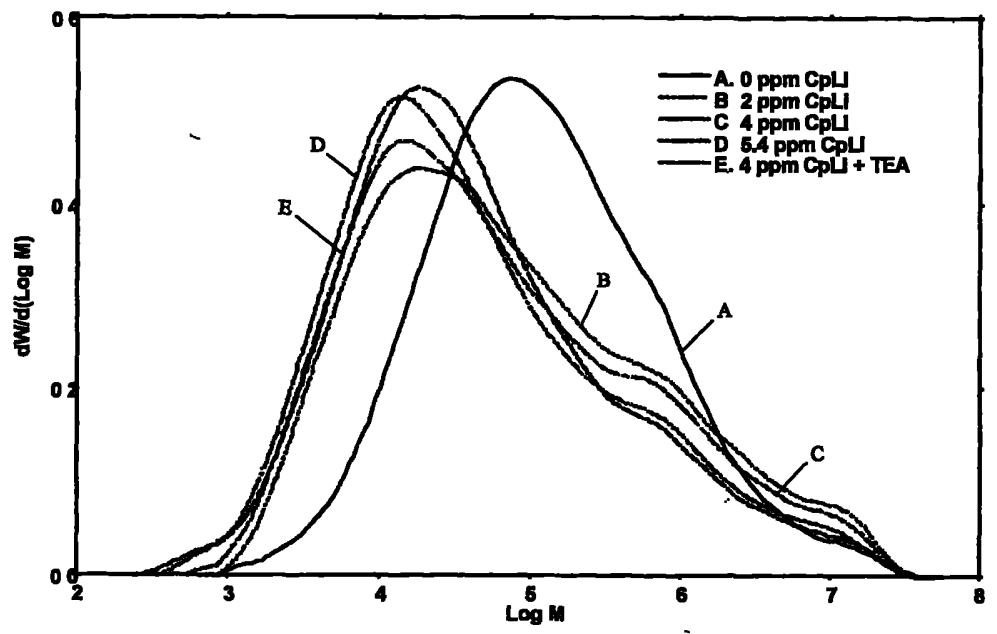


Figure 2

114

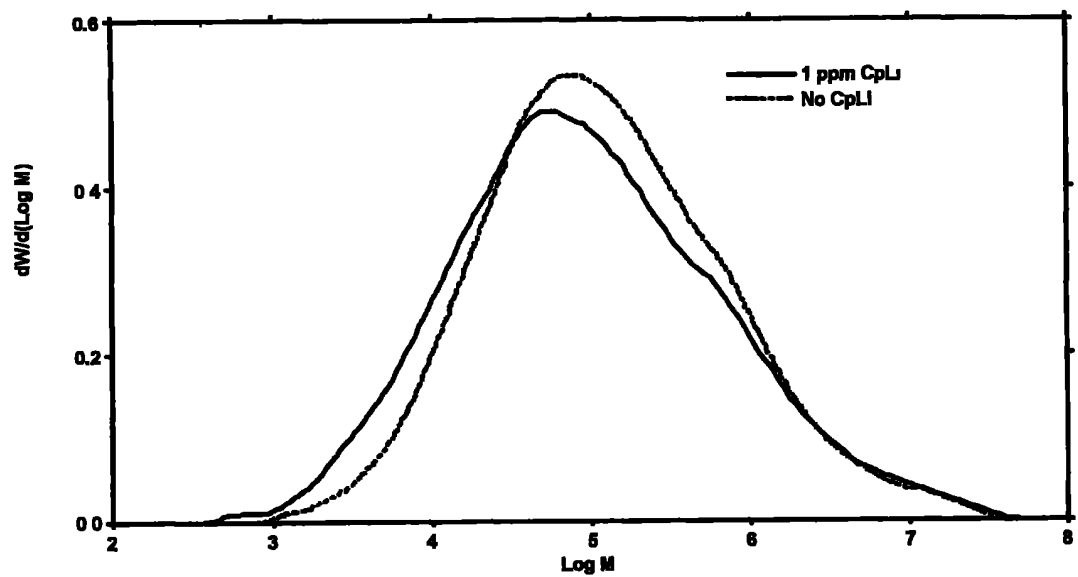


Figure 3

W/O 2005/108439
3/3
PCT/US2005/009669

45

46 B

SISTEMAS DE CATALIZADORES PARA PRODUCIR POLÍMEROS QUE TIENEN
DISTRIBUCIONES DE AMPLIO PESO MOLECULAR Y MÉTODOS PARA LA
FABRICACIÓN DE LOS MISMOS

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 Cocatalizador de Ciclopentadienilo de metal sin transición" y 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 cocatalizador de ciclopentadienilo de metal sin transición. La presente invención se relaciona de forma general adicionalmente como

47

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 cocatalizador de ciclopentadienilo de metal sin 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

48 83

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

49 \$

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 cocatalizador se suministran ventajosamente. El cocatalizador incluye un compuesto de ciclopentadienilo de metal sin transición sustituido o no sustituido (Cp). El compuesto Cp de metal sin 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 cocatalizador 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 de metal

150

sin 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 de metal sin transición. En una modalidad, el soporte puede estar en contacto con una solución que comprende el compuesto Cp de metal sin transición antes de la entrada en una zona de reacción. En otra modalidad, el catalizador activado y el compuesto Cp de metal sin 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 cocatalizador que comprende un compuesto (Cp) de ciclopentadienilo de metal sin transición. La polimerización se puede desarrollar en la presencia de hidrógeno. Utilizando el cocatalizador 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.

51

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 cocatalizadores de ciclopentadienilo de metal sin transición y de una resina de polietileno formada utilizando un catalizador basado en cromo pero sin cocatalizador.

52 3

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 cocatalizador de magnesio diciclopentadienilo y de una resina de polietileno formadas utilizando un catalizador basado en cromo y un cocatalizador 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 cocatalizador de litio ciclopentadienilo y uno se forma sin un cocatalizador.

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 de metal sin transición (Cp) como un cocatalizador. Una proporción de compuesto Cp de metal sin transición del cromo en el sistema de catalizador puede estar en el rango de 0.001 a 20; alternativamente, de 0.001 a 10; alternativamente, de 0.003 a

53 \$

20; alternativamente, de 0.01 a 3; o alternativamente, de 0.02 a 2. El compuesto Cp de metal sin 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 cocatalizador 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 cocatalizador de metal Cp es litio ciclopentadienilo (CpLi), magnesio diciclopentadienilo (Cp₂Mg), 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,

54 ~~5~~

el cocatalizador 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 cocatalizador 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, 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 Nitrogeno 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

55

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 ss/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

56

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 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.

57 h

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,

5896

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,

39 8

4,182,815,,277,587, cada uno de los cuales se incorpora como referencia aquí en su totalidad.

En una modalidad, el cocatalizador Cp de metal sin transición se cosoporta con el catalizador basado en cromo. El cocatalizador Cp de metal se carga en el soporte después de activarlo. El cocatalizador 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 cocatalizador 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/cocatalizador 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 cocatalizador Cp de metal sin 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

61

también se pueden utilizar. Tales rectores 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 cocatalizador 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 cocatalizador 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

2
12

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 cocatalizador 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

63

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

64

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,

65

alternativamente de 0.1 mol % a 2 mol %. La polimerización de la olefina en la presencia del cocatalizador 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 cocatalizador 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 cocatalizador sin estar presente ningún hidrógeno. Sin pretender estar limitado por la teoría, se cree que la presencia del cocatalizador origina los sitios en el catalizador que usualmente producen polímeros de bajo peso molecular para convertir a sitios de cromocenilo que rechazan en comonomero, por ejemplo, hexeno, y son más sensibles al H_2 .

Cuando el cocatalizador 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 hidrogeno, pero sin el

66 Fe

cocatalizador Cp de metal. Típicamente, el M_w se puede incrementar mediante igual a o mayor de el 25%; alternativamente, por 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_w 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 cocatalizador 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 cocatalizador 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 cocatalizador Cp de metal utilizado, y la cantidad de hidrógeno utilizado.

67 \$9

Como modalidades de la presente invención, las composiciones de polímero o resinas producidas que utilizan el catalizador basado en cromo en conjunto con cocatalizadores Cp de metal sin 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

68 

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 la siguiente ecuación:

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

en donde

E = viscosidad (Pa·s)

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

"a" = un parámetro de amplitud reológica

T_r = 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].

70

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, moldeo o combinaciones de estos. Por ejemplo, una resina de polímero se 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

12

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 a 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

22

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

b2

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; alternativamente, de 0.15 g/10 min a 0.5 g/10 min; o alternativamente, 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; alternativamente, de 1 a 10 g/10 min; alternativamente, de 5 a 100 g/10 min; alternativamente, de 10 a 80 g/10 min; alternativamente, de 15 a 50 g/10 min; o alternativamente, 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; alternativamente, mayores de 500; alternativamente, mayores de 800; o alternativamente, 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; alternativamente, menores de 500; alternativamente, menores de 450; o alternativamente, 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. Alternativamente, el índice de corte es mayor de 24,000/seg;

6x

alternativamente, mayor de 26,000/seg; o alternativamente, 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,

20

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 una 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.

A

Luego se agrega 0.6 litros de isobutano líquido al reactor, seguido por una solución que contiene el cocatalizador Cp de metal sin 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 cocatalizador, la serie 2 y 3 son series que utilizan

cantidades diferentes del trimetilsililciclopentadienil litio (TMS-Cp-Li) como un cocatalizador, y la serie 4 es una serie que utiliza bisciclopentadienil magnesio (Cp_2Mg) COMO UN cocatalizador. La Tabla 1 adelante suministra detalles con respecto a cada serie y los valores MI, HLMI, HLMI/MI, M_w , M_n , 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 cocatalizador Cp de metal sin 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 cocatalizador y H_2 se utilizan. Adicionalmente, la amplitud del MWD, es decir, el PDI, se incrementa cuando se utiliza cocatalizador 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

16

todas las series se desarrollan en la presencia de H_2 . Algunas series se desarrollan sin utilizar cocatalizador, y algunas series se desarrollan utilizando cocatalizador Cp_2Mg , uno de los cuales utiliza adicionalmente cocatalizador de trietilamonio (TEA). Otras series se desarrollan utilizando cocatalizador $CpLi$. La Tabla 2 adelante suministra detalles con respecto a cada serie y los valores MI, HLMI, HLMI/MI, M_w , M_n , 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 cocatalizador Cp de metal sin transición con H_2 . Adicionalmente, la amplitud del MWD, es decir, el PDI, se incrementa cuando se utiliza el cocatalizador con H_2 .

EJEMPLO 3

Se obtiene un catalizador Cr/sílice-titania grado 963 de W.R Grace Corp se calcina en aire a $650^\circ C$ como se describió anteriormente en el ejemplo 1. Este se reduce luego en la presencia de CO a una temperatura de $370^\circ C$. 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

20

H₂. La otra serie se desarrolla utilizando Cp₂Mg como un cocatalizador y en la presencia de H₂. 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 cocatalizador Cp₂Mg con H₂. Adicionalmente, la amplitud del MWD, es decir, el PDI se incrementa cuando se utiliza cocatalizador con H₂.

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 cocatalizador se Cp₂Mg basado en el peso de isobutano agregado se emplean luego en tres series para polimerizar etileno en la presencia de H₂ 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 cocatalizador de trietilamonio en una estas series. El catalizador y los cocatalizadores se suspenden en un diluyente de isobutano dentro de un reactor de argolla de

83 84

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 cocatalizador 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.

84

Serie #	Tratamiento Cp de metal sin 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-L1	0 1796	279	54	1553	1726	0 18	25 4	141	6 3	367 5	58 2
3	11 3ppm TMS-Cp-L1	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 de metal sin 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

84

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 de metal sin 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 Cp ₂ Mg	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



86

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 cocatalizador, una segunda serie se desarrolla utilizando el Cp₂Mg como el cocatalizador, y una tercer serie se desarrolla sin utilizar cocatalizador. 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 cocatalizadores Cp de metal sin transición fueron mayores que las de resina de polímero producidas en la ausencia de tal cocatalizador. 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

87 88

series excepto una se desarrollan utilizando cocatalizadores Cp_2Mg , y una serie adicional se desarrolla utilizando 8 ppm de cocatalizador TEA junto con el cocatalizador Cp_2Mg . 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 cocatalizadores Cp de metal sin transición fueron mayores que aquellas de resina de polímero producidas en la ausencia de tal cocatalizador. Ellas también se cambian a la izquierda, indicando el efecto del H_2 .

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 H_2 a 95°C y 30 psig (207 kPa) como se describe en el Ejemplo 1. Se desarrolla una primera serie utilizando CpLi como el cocatalizador, y una segunda serie se desarrolla sin utilizar cocatalizador. 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 cocatalizador CpLi fue ligeramente mayor que aquella de la resina de polímero producida en la ausencia de tal cocatalizador. De nuevo, esta se cambia a la

48

izquierda, indicando que el efecto del H_2 se exagera por el cocatalizador.

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 $650^{\circ}C$ 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, $650^{\circ}C$ 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 $650^{\circ}C$ a $370^{\circ}C$ 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

89 \$

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 cocatalizador 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

90

1.1 mol% basado en las moles totales del diluyente. Se agrega el cocatalizador Cp_2Mg en concentraciones que varían de 0.25 a 1.1 partes por millón por peso del diluyente. Se agrega el cocatalizador 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 cocatalizador es de 20 minutos en promedio. Después de esa cantidad de tiempo, el catalizador que ha hecho contacto y cocatalizador 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

al B

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 cocatalizador 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 licenciatarios 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

92

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 cocatalizador 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

93 

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-titanía 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 cocatalizador 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 cocatalizador y otra serie se desarrolla con TEB como el cocatalizador.

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

94 ~~95~~

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 cocatalizadores Cp de metal caen dentro de aquellos valores.

Una resina de tubo TR-480 vendida por Chevron Phillips Chemical Company y hecha 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 cocatalizador 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

954

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 cocatalizador de Cp_2Mg en varias series para polimerizar etileno de 94 a 102°C en la

96

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 reciprocante de 45 rpm se utiliza, que suministra un a 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 primer medición, listada como "salida" en la tabla 7, se calcula a partir el tiempo de ciclo de la maquina 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

97 7

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 esta 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 maquina 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

98 8

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 maquina 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 cocatalizador Cp₂Mg (los polímeros descritos aquí) se

99 7

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 cocatalizador 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 cocatalizador 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	C0mercial 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

top

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/mol)	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 crítica °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

704

102

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	2210	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 _n	(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	150	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
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

78

103

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.

120

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un sistema de catalizador comprende:
 - a) un catalizador comprende cromo; y
 - b) un cocatalizador comprende un compuesto de ciclopentadienilo de metal sin transición (Cp).
2. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal sin transición Cp 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 mezclas de estos.
3. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal sin transición Cp comprende un compuesto Cp de metal sin transición, un compuesto fluorenilo de metal sin transición, un compuesto indenilo de metal sin transición, o mezclas de estos.
4. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal sin transición Cp comprende litio ciclopentadienilo, magnesio diciclopentadienilo, un trialquilo ciclopentadienilo aluminio litio, o combinaciones de estos.

607

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, magnesia, 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 una mol de índice del compuesto de metal sin transición Cp del cromo está en un rango de 0.001 a 10.
8. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal sin transición Cp 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.

106

10. Se utiliza un sistema de catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en una reacción de polimerización de olefina.
11. Un método para preparar un catalizador comprende poner en contacto un soporte con cromo y con un compuesto de ciclopentadienilo de metal sin transición (Cp).
12. El método de la reivindicación 11, en donde dicho contacto del soporte con el compuesto de metal sin transición Cp comprende impregnar el soporte con una solución que comprende el compuesto de metal sin transición Cp.
13. El método de la reivindicación 11, en donde dicho contacto del soporte con el compuesto de metal sin transición Cp comprende introducir de forma separada a un reactor el compuesto de metal sin transición Cp y el soporte que comprende el cromo.
14. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto de metal sin transición Cp 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.

10/

15. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto de metal sin transición Cp 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 mezclas de estos.
16. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto de metal sin transición Cp comprende un compuesto Cp de metal sin transición, un compuesto fluorenilo de metal sin transición, un compuesto indenilo de metal sin transición, o mezclas de estos.
17. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto de metal sin transición Cp comprende litio ciclopentadienilo, magnesio diciclopentadienilo, un trialquilo ciclopentadienilo aluminio litio, o combinaciones de estos.
18. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto de metal sin transición Cp comprende uno o más sustituyentes.
19. El método de la reivindicación 18, 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.

80/

20. El método de la reivindicación 11, en donde el soporte comprende sílice, alúmina, aluminofosfato, titania, zircona, alúmina, boria, torina, magnesita, o mezclas de estos.
21. 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.
22. El método de la reivindicación 11, adicionalmente comprende reducir el catalizador a una temperatura en un rango de 200° C a 800° C.
23. El método de la reivindicación 22, en donde el catalizador se reduce en la presencia de monóxido de carbono.
24. El método de la reivindicación 11, en donde un mol de índice del compuesto de metal sin transición Cp al cromo en el catalizador está en el rango de 0.003 a 20.
25. Un método de polimerización de al menos una olefina, comprende poner en contacto al menos una olefina con un catalizador que comprende cromo y con un cocatalizador que comprende un compuesto de ciclopentadienilo de metal sin transición (Cp).

26. El método de la reivindicación 25, en donde se desarrolla el contacto en la presencia de hidrógeno.
27. El método de la reivindicación 25, adicionalmente comprende introducir el catalizador, el cocatalizador, o ambos en un líquido en el que la polimerización se desarrolla antes de entrar en contacto, y en donde una cantidad del compuesto de metal sin transición Cp presente en el líquido está en un rango de 0.01 ppm a 50 ppm.
28. El método de la reivindicación 27, en donde una cantidad del compuesto de metal sin transición Cp presente en el líquido está en un rango de 0.01 ppm a 50 ppm.
29. El método de la reivindicación 26, en donde el cocatalizador incrementa un MI de un polímero producido mediante la polimerización por igual a o mayor de 50%.
30. El método de la reivindicación 26, en donde el cocatalizador incrementa un HLMI de un polímero producido mediante la polimerización por igual a o mayor de 50%.

31. El método de la reivindicación 26, en donde el cocatalizador incrementa un M_w de un polímero producido mediante la polimerización por igual a o mayor de 25%.
32. El método de la reivindicación 26, en donde el cocatalizador disminuye un M_w de un polímero producido mediante la polimerización por igual a o mayor de 20%.
33. El método de la reivindicación 26, en donde el cocatalizador incrementa un M_w de un polímero producido mediante la polimerización por igual a o mayor de 25% y disminuye un M_w del polímero por igual a o mayor de 20%.
34. Un polímero producido por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 25 a 33.
35. Una composición de polímero tiene un M_w mayor de 600,000 g/mol y un MI en un rango de 0.01 g/10 min a 10 g/10 min.
36. La composición de polímero de la reivindicación 35 tiene un HLMI en un rango de 1 g/10 min a 10 g/10 min.

37. La composición de polímero de la reivindicaciones 35 o 36, en donde la composición de polímero comprende polietileno o un copolímero de etileno y 1-hexeno.
38. Una composición de polímero tiene un M_w mayor de 400,000 g/mol y un E_0 menor de 10^8 pa.s.
39. La composición de polímero de la reivindicación 38, en donde el E_0 es menor de 5×10^7 Pa.s.
40. Una composición de polímero tiene un parámetro de amplitud reológica mayor de 0.15 y a PDI mayor de 30.
41. La composición de polímeros de las reivindicaciones 38 o 40, en donde la composición de polímero comprende polietileno o un copolímero de etileno y 1-hexeno.
42. Una composición de polímero tiene un PDI mayor de 30, una temperatura crítica Charpy menor de 0° C, y una energía Charpy mayor de 50 J/m.
43. La composición de polímero de la reivindicación 42, en donde la composición de polímero comprende polietileno o un copolímero de etileno y 1-hexeno.
44. La composición de polímero de las reivindicaciones 40 o 42, en donde el PDI es mayor de 40.

211

45. La composición de polímero de la reivindicación 42, en donde el PDI es mayor de 50.
46. La composición de polímero de la reivindicación 42, en donde la energía Charpy es mayor de 75 J/m.
47. La composición de polímero de las reivindicaciones 42 o 46, en donde la temperatura Charpy crítica es menor de -10° C.
48. La composición de polímero de las reivindicaciones 42 o 46, en donde la temperatura Charpy crítica es menor de -20° C.
49. La composición de polímero de la reivindicación 42 comprende un polímero que tiene un índice HLMI/MI mayor de 150, en donde la temperatura Charpy crítica es menor de -15° C, y la energía Charpy es mayor de 75 J/m.
50. La composición de polímero de la reivindicación 49, en donde la composición de polímero comprende polietileno o un copolímero de etileno y 1-hexeno.
51. La composición de polímero de la reivindicación 49, en donde el índice HLMI/MI es mayor de 200.

311

52. La composición de polímero de la reivindicación 49, en donde la temperatura crítica Charpy es menor de -20° C.
53. La composición de polímero de la reivindicación 49, en donde la energía Charpy es mayor de 100 J/m.
54. La composición de polímero de la reivindicación 49, en donde la energía Charpy es mayor de 125
55. Un artículo de fabricación comprende la composición de polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 5, 38, o 40.
56. El artículo de fabricación de la reivindicación 55, comprende un artículo extrudado, un artículo moldeado por inyección, un artículo termoformado, una fibra, un artículo de moldeo, o mezclas de estos.
57. El artículo de fabricación de la reivindicación 55 comprende un polímero que tiene un M_w mayor de 600,000 g/mol y en donde el polímero tiene un HLMI en un rango de 1 g/10 min a 10 g/10 min.
58. El artículo de fabricación de la reivindicación 57, comprende un artículo extrudado, un artículo moldeado por inyección, un artículo termoformado, una fibra, un artículo de moldeo, o mezclas de estos.

411

59. El artículo de fabricación de la reivindicación 55, comprende un artículo extrudado, un artículo moldeado por inyección, un artículo termoformado, una fibra, un artículo de moldeo, o mezclas de estos.
60. Un polímero de etileno y hexeno tiene un HLMI en un rango de 15 g/10 min a 50 g/10 min, una densidad mayor de 0.952 g/cc, y una condición ESCR A mayor de 250 horas.
61. El polímero de la reivindicación 60, en donde la condición ESCR A es mayor de 500 horas.
62. El polímero de la reivindicación 60, en donde la densidad es mayor de 0.954 g/cc, y la condición ESCR A es mayor de 1,000 horas.
63. El polímero de la reivindicación 60 tiene una condición ESCR B mayor de 500 horas.
64. El polímero de la reivindicación 60 tiene una condición ESCR B mayor de 1,000 horas, en donde la densidad es mayor de 0.954 g/cc.
65. Un polímero de etileno y hexeno tiene un HLMI en un rango de 15 g/10 min a 50 g/10 min, una condición

ESCR A mayor de 800 horas, y un peso de hinchamiento de menos de 700%.

66. El polímero de la reivindicación 65, en donde el peso de hinchamiento es menor de 500%.
67. El polímero de la reivindicación 65 tiene una inserción de fisura de fusión mayor de 24,000/sec, en donde el peso de hinchamiento es menor de 500%, y en donde la condición ESCR A es mayor de 1,000 horas.
68. El polímero de la reivindicación 65, en donde el peso de hinchamiento es menor de 450%.
69. El polímero de la reivindicación 65, en donde el peso de hinchamiento es menor de 400%.
70. Un polímero de etileno y hexeno tiene un HLMI en un rango de 15 g/10 min a 50 g/10 min, una condición ESCR A mayor de 800 horas, y un peso de hinchamiento menor que el exhibido por la resina HHM 5502 comercial cuando se moldea bajo condiciones de control.
71. Un polímero de etileno y hexeno tiene un HLMI en un rango de 15 g/10 min a 50 g/10 min, una condición ESCR A mayor de 800 horas, y una inserción de fisura de fusión mayor de 26,000 /seg.

116

72. El polímero de la reivindicación 71, en donde la inserción de fisura de fusión es mayor de 28,000 /seg.
73. Un polímero de etileno y hexeno tiene un HLMI en un rango de 15 g/10 min a 50 g/10 min, una condición BSCR A mayor de 800 horas, y una inserción de fisura de fusión mayor que la exhibida por la resina HHM 5502 comercial cuando se moldea bajo condiciones de control.
74. El polímero de la reivindicación 73 tiene un HLMI en un rango de 15 g/10 min a 50 g/10 min, una condición BSCR A mayor de 1,000 horas, un peso de hinchamiento menor de 500%, y una inserción de fisura de fusión mayor de 24,000/seg.
75. Un polímero de uso se define en una cualquiera de las reivindicaciones 35, 38, 40, 60, 65, 71, 72, 73, o 4.
76. Un artículo de fabricación comprende la composición de polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 60, 65, 71, 72, 73, o 74.

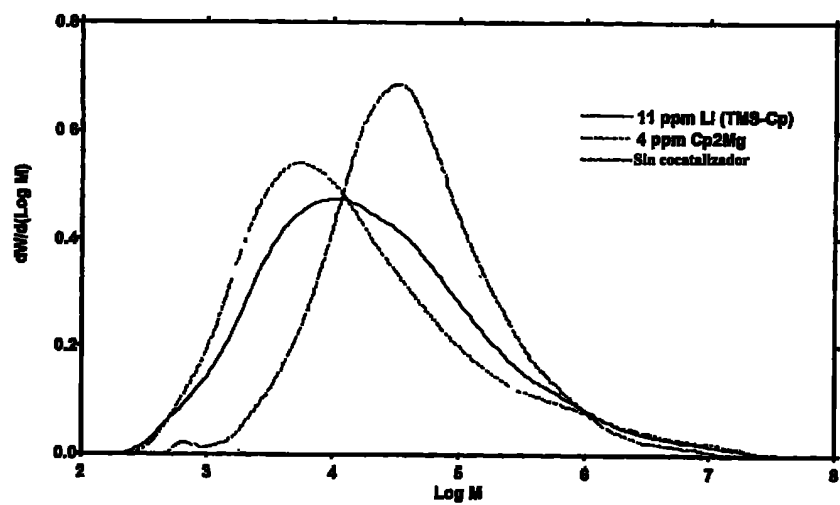


Figura 1

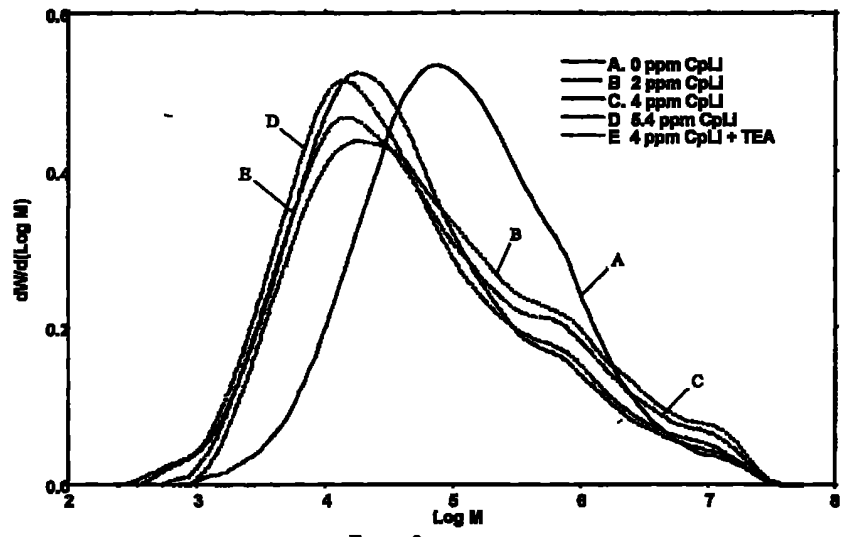


Figura 2

118

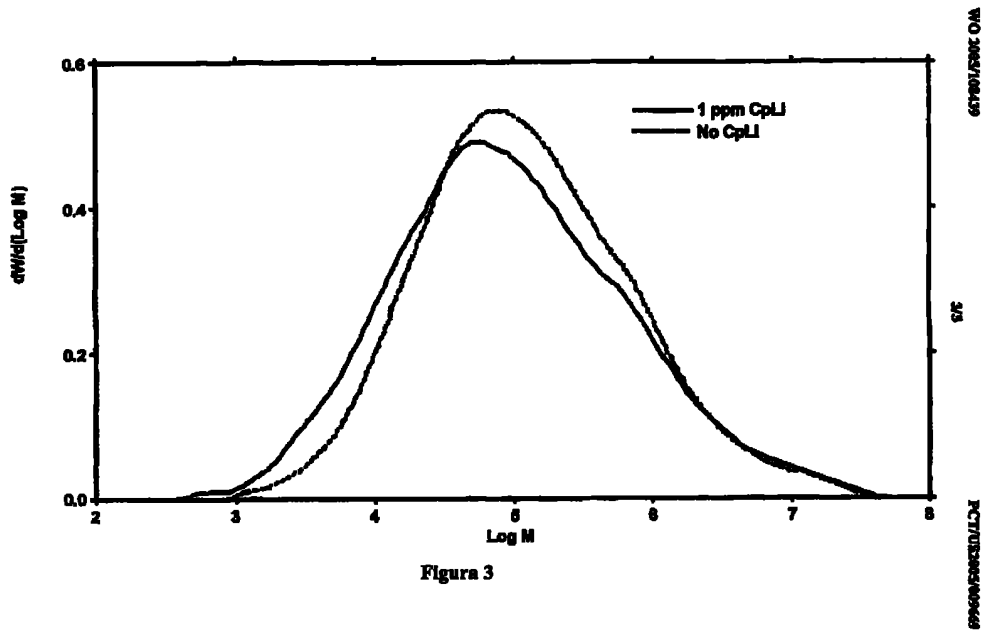


Figure 3

119

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

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 MARIA RODRIGUEZ 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 Martin 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/US2005/009689 Fecha: MARZO 24, 2005 Publicación Internacional No. WO2005/108439 Fecha: Nov. 17, 2005			
6) Título (54) SISTEMA DE CATALIZADORES PARA PRODUCIR POLÍMEROS QUE TIENEN DISTRIBUCIONES DE AMPLIO PESO MOLECULAR Y MÉTODOS PARA LA FABRICACIÓN DE LOS MISMOS.			
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 pag N°. 06-81,190 Fecha: Octubre 20, 2006			

121

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un sistema de catalizador comprende:

- a) un catalizador comprende cromo; y
- b) un cocatalizador comprende un compuesto de ciclopentadienilo de metal sin transición (Cp).

2. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal sin transición Cp 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 mezclas de estos.

3. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal sin transición Cp comprende un compuesto Cp de metal sin transición, un compuesto fluorenilo de metal sin transición, un compuesto indenilo de metal sin transición, o mezclas de estos.

4. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde el compuesto de metal sin transición Cp comprende litio ciclopentadienilo, magnesio díciclopentadienilo, un trialquilo ciclopentadienilo

aluminio litio o combinaciones de estos

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PCT

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Descripción de la invención []
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

123

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ DILIA MARIA

16

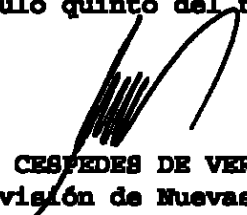
REFERENCIA	Radicación No.	6 117732
	Solicitud internacional	PCT/US2005/009669
	Fecha inicio fase nacional	22/11/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	14295

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.
2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado por la sociedad XXXXXXXXXXXX, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMONA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpall 11 DIC. 2006