

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

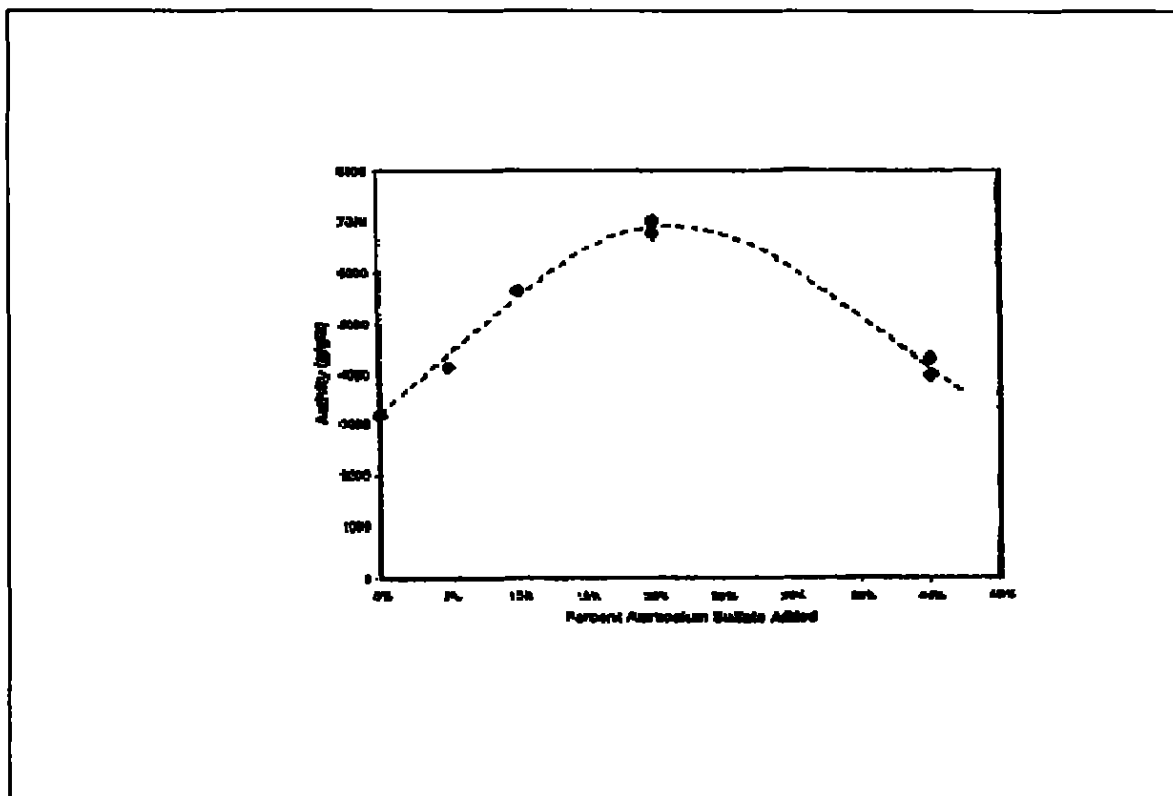
1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.	
2) LICITANTE (71)	Nombre: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP Dirección: 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, TX 77380 USA Nacionalidad o domicilio: The Woodlands, TX, Estados Unidos Lugar de constitución: Texas, USA		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☒ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Teléfono: _____ Fax: _____ E. Mail: _____		
3) REPRESENTANTE APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. MCDANIEL, Max, P.; 2. COLLINS, Kathy; 3. BENHAM, Elizabeth, A.; 4. DESLAURIERS, Paul J. Dirección: 1. 1601 Melmart Drive, Bartlesville, OK 74006 USA; 2. 3915 Silver Lake Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 USA; 3. 9310 Katie Grace Circle, Spring, Texas 77379; 4. 1031 K9ngs Circle, Bartlesville, Oklahoma 74006 USA Nacionalidad o Domicilio: Todos los anteriores, Estadounidenses		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/US2005/009668 Fecha: MARZO 24, 2005 Publicación Internacional No. WO2005/107943 A1 Fecha: Nov. 17, 2005			
6) Título (54) <u>MÉTODO PARA PREPARAR CATALIZADORES DE ACTIVOS DE CR MO/ALÚMINA POR VÍA DEL TRATAMIENTO CON SULFATO Y POLÍMER S PRODUCIDOS UTILIZANDO LOS CATALIZADORES DE CROMO/ALÚMINA.</u>			
7) Clasificación Internacional: B01J 27/053, 23/26, 21/04, C08F 4/24, 110/02			
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	10/829,844
9) Comprobante de pago N°. 06-81,191 Fecha: octubre 20, 2006			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

10)

ANEX S

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

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:



12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

[Handwritten Signature]
C.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

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

p. 857

27

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 08-117734-00000-0000
Fec: 2006-11-21 10:52:25 Dep: 2006 MILITONIALES
TOL 11 PATENTE
Lvo: 3/0 FASE NACIONAL
Act 411 PRESENTACION Folio: 111

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

● OFICIAL DE CAJA : 06 - 81,191
FECHA : OCTUBRE 20 DE 2006

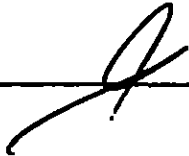
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE RODET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	50168904	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
Organization
International Bureau



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

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/107943 A1

(51) International Patent Classification: B01J 27/053,
23/26, 21/04, C08F 4/24, 11/02

Silver Lake Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US).
BENHAM, Elhambeth A. [US/US]; 9310 Katie Grace
Circle, Spring, Texas 77379 (US). DESLAURIERS, Paul
J. [US/US]; 1031 Kings Circle, Bartlesville, Oklahoma
74006 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2005/009668

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

(74) Agent: BROWN, Kimberly L.; Chevron Phillips Chemi-
cal Company L.P., 10001 Six Pines Drive, The Woodlands,
TX 77380 (US).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/829,850 22 April 2004 (22.04.2004) US
10/829,844 22 April 2004 (22.04.2004) US

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AI, 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, GM, GR, GU, HK, HN, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, 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.

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

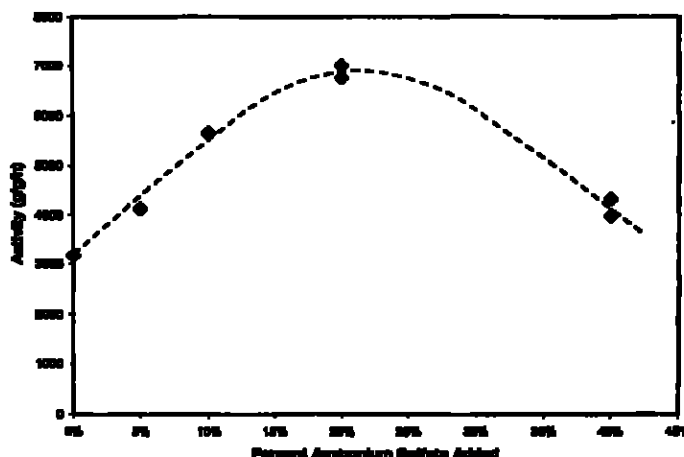
(72) Inventors; and

(73) Inventors/Applicants (for US only): MCDANIEL, Max
P. [US/US]; 1601 Melmart Drive, Bartlesville, Okla-
homa 74006 (US). COLLINS, Kathy S [US/US]; 3915

(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,

[Continued on next page]

(54) Title: METHODS OF PREPARING ACTIVE CHROMIUM/ALUMINA CATALYSTS VIA TREATMENT WITH SULFATE
AND POLYMERS PRODUCED USING THE CHROMIUM/ALUMINA CATALYSTS



(57) Abstract: Methods of preparing a polymerization catalyst are provided that include contacting a support comprising alumina with a sulfating agent and with chromium. The support can be calcined after loading the sulfating agent and the chromium on the support. Alternatively, the sulfating agent can be loaded on the support while calcining it. Alternatively, the support can be calcined after contacting it with the sulfating agent and before contacting it with an organochromium compound. Catalysts compositions comprising chromium and a sulfate treated alumina support that were formed by the foregoing method are provided. The catalyst compositions have increased catalyst activity. Methods of producing a polymer include contacting at least one olefin with the catalyst compositions are provided. The polymer compositions exhibit relatively low levels of long chain branching and relatively high molecular weights.

CK
P-857
Nov 15**METHODS OF PREPARING ACTIVE CHROMIUM/ALUMINA CATALYSTS VIA
TREATMENT WITH SULFATE AND POLYMERS PRODUCED USING THE
CHROMIUM/ALUMINA CATALYSTS**

Hq'03 2879

5 **CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS**

This application claims priority to U.S. Patent Application Serial No. 10/829,850 entitled "Methods of Preparing Active Chromium/alumina Catalysts Via Treatment With Sulfate" and U.S. Patent Application Serial No. 10/829,844 entitled "Polymers Having Low Levels of Long Chain Branching and Methods of Making the Same," both of which were filed
10 on April 22, 2004 and are incorporated by reference herein in their entirety.

FIELD OF THE INVENTION

The present invention generally relates to catalysts for polymerizing olefins, and more particularly to methods of preparing active catalysts by treating a chromium-based catalyst having an alumina support with sulfate. The present invention generally further relates to
15 polymers, and more particularly to polymers having relatively low levels of long chain branching and methods of making the same using sulfate treated chromium-based catalysts having alumina supports.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Supported chromium oxide catalysts are commonly employed to prepare polyolefins
20 having desirable characteristics. Various supports for chromium oxide catalysts have been disclosed in the art. The particular support used for the chromium oxide strongly affects the properties of the polymer being formed. Silica supports have primarily been used due to their ability to form highly active polymerization catalysts. However, silica supports do not provide for the production of ultra high molecular weight polymers when hexavalent chromium is
25 formed during the catalyst activation, which often occurs. Aluminum phosphate supports are similar to silica supports in that they form highly active catalysts. However like the silica supports, they also do not have the ability to produce very high molecular weight polymers. Further, the polymers produced using the aluminum phosphate supports tend to contain relatively high amounts of long chain branching, which is not always a desirable property

during processing of the polymer. A need therefore exists to develop a method for producing polyolefins having less long chain branching and higher molecular weights.

While the possibility of using alumina supports for chromium oxide catalysts has been described in the art, such supports typically are not used. Alumina supports desirably have relatively high surface areas and are very porous; however, chromium oxide catalysts supported by alumina are not sufficiently active to be considered commercially viable. The activity of such catalysts can be improved by adding fluoride to the alumina support. It is believed that the fluoride replaces surface hydroxide groups, which are believed to interfere with polymerization. Unfortunately, the addition of too much fluoride tends to sinter the alumina, resulting in the deactivation of the catalysts. A need therefore exists to develop a method for increasing the activity of chromium catalysts supported by alumina without being concerned that the alumina might be sintered.

SUMMARY OF THE INVENTION

According to an embodiment, methods of preparing a polymerization catalyst include contacting a support comprising alumina with a sulfating agent and with chromium. In an embodiment in which the chromium is provided from a chromium compound such as chromium oxide, the support can be calcined to activate the catalyst after loading the sulfating agent and the chromium on the support. Alternatively, the sulfating agent can be loaded on the support while calcining it. In another embodiment in which the chromium is provided from an organochromium compound, the support can be calcined after contacting it with the sulfating agent and before contacting it with the organochromium compound.

In an embodiment, catalyst compositions for polymerizing olefins comprise chromium and a sulfate treated alumina support. The catalyst compositions have an activity for ethylene polymerization that is at least 25% greater than an activity of the same catalyst without sulfate. Further, they have a surface area greater than 100 m²/g and a pore volume greater than 0.8 cc/g. As an aspect of the present invention, a resin made using a catalyst as described herein is also advantageously provided.

Methods of producing a polymer include contacting at least one olefin with a catalyst prepared by contacting a support comprising alumina with a sulfating agent and with chromium. Polymer compositions produced in this manner can exhibit relatively low levels of long chain branching. Such low levels of long chain branching are indicated by the high weight-average molecular weight (M_w) values combined with the low zero shear viscosity (B_0) values of the polymers. In an embodiment, polymer compositions with polydispersity index values (i.e., M_w/M_n) in a range of from 6 to 15 have M_w values greater than 300,000 g/mol and B_0 values less than 1×10^6 Pa·s. The low levels of long chain branching are also indicated by the narrow rheological breadths combined with the high M_w values of the polymer compositions. In an embodiment, the polymer compositions have rheological breadths greater than 0.25. The high M_w values combined with the low relaxation times of the polymers further indicate the low chain branching of the polymers. In an embodiment, polymer compositions have relaxation times less than 10 seconds.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 depicts a graph illustrating the activity of a chromium/alumina catalyst treated with sulfate as a function of the amount of ammonium sulfate added to the catalyst.

Figure 2 depicts the molecular weight distributions of polyethylene resins formed using a chromium/alumina catalyst treated with sulfate.

Figure 3 depicts the molecular weight distributions of polyethylene resins formed using chromium/alumina catalysts treated with sulfate and not treated with sulfate.

Figure 4 depicts an Arnett plot showing the linearity of polyethylene resins formed using chromium/alumina catalysts treated with sulfate and not treated with sulfate.

Figure 5 depicts the molecular weight distributions of polyethylene resins formed using chromium/alumina catalysts treated with different amounts of ammonium sulfate.

Figure 6 depicts the molecular weight distributions of polyethylene resins formed using organochromium/alumina catalysts treated with sulfate.

Figures 7 and 8 depict the molecular weight distributions of polyethylene resins formed using chromium/alumina catalysts, some of which were treated with varying amounts of phosphate, fluoride, and sulfate.

Figure 9 depicts an Arnett plot of molecular weight distributions of polyethylene resins formed using chromium/aluminophosphate catalysts treated with sulfate and not treated with sulfate.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

A chromium-based catalyst having an alumina (Al_2O_3) support can be treated with sulfate (i.e., sulfate anions) to enhance the activity of the catalyst, making its use in the production of polymers commercially viable. The alumina support primarily comprises alumina. In particular, the amount of alumina present in the support is at least 50% by weight of the total support. The alumina support can be made using methods known in the art. Examples of such methods include: reacting sodium aluminate, which is basic, with aluminum sulfate, which is acidic; neutralizing an aluminum salt with a base such as ammonia or ammonia hydroxide; performing flame hydrolysis of an aluminum compound; or performing hydrolysis of an organic solution of an aluminum compound by, e.g., adding water to an alcohol solution of aluminum isopropoxide ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$). Examples of sources of alumina include a crystalline form and a hydrated form of alumina. More specific examples include aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmite (AlOOH) and gamma alumina (Al_2O_3). The alumina support can also contain minority amounts of other materials that can be added for various reasons, such as fluoride, phosphate, silica, magnesia, boria, or titania. These materials can be added in the form of cogellation or by surface treatment. Optionally, the alumina support can be calcined prior to any treatment by, e.g., heating in air at a temperature in a range of from 300°C to 900°C or from 500°C to 800°C.

In a first embodiment, the chromium and the sulfate can be loaded on the alumina support before subjecting the support to a final calcination step for activating the catalyst. In this case, the chromium can be loaded before the sulfate, after the sulfate, or concurrently with the sulfate. The support can also be subjected to an initial calcination step to dehydrate it prior to further treatment with sulfate and chromium. This step converts hydrated forms of alumina

precursors, such as $\text{Al}(\text{OH})_3$ and AlOOH , to less hydrated forms. The initial calcining step can be accomplished by heating the support in an oxidizing, reducing, or inert atmosphere, which can be dry or can contain substantial amounts of humidity. Such initial dehydration can be carried out at a temperature ranging from 150°C to 900°C ; alternatively, from 200°C to 800°C ; 5 or alternatively, from 300°C to 700°C . The dehydration step can last for a duration of from a few minutes to 24 hours. After the initial dehydration step, the support can be given a sulfate and chromium treatment, followed by the final calcination or activation step.

Alternatively, the sulfate can be loaded on the alumina support during the calcination step and after loading the chromium. The chromium can be loaded on the support using 10 incipient wetness impregnation with a solution in which a chromium compound is dissolved. The chromium compound can be one or more compounds suitable for conversion to the hexavalent state of chromium. Examples of suitable chromium compounds include tertiary butyl chromate in a hydrocarbon liquid, chromium trioxide in water, chromium acetate in water, chromium nitrate in alcohol, or combinations thereof. The chromium is added in an amount 15 sufficient to ensure that the final catalyst contains a desired level of chromium.

The sulfate can be loaded on the support by contacting it with a sulfating agent. As used herein, "sulfating agent" is defined as a material capable of providing a sulfate ion to an alumina support, wherein the sulfating agent can be in the form of a solution, a gas, or combinations thereof. When the sulfating agent is a solution, it can be applied to the support via incipient 20 wetness impregnation. When the sulfating agent is a gas such as SO_3 , it can be introduced to a vessel in which the support is positioned during the calcination of the support. Examples of sulfating agents include: SO_3 gas; H_2SO_4 in water or an organic liquid such as an alcohol; aqueous solutions comprising at least one of the following compounds: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , ZnSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, ZrOSO_4 , TiOSO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, NaHSO_4 , $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$, 25 CaSO_4 and $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, and combinations thereof. Sulfur containing materials that are capable of further oxidation to sulfate during the calcination step can also serve as the sulfating agent. Examples of such sulfur containing materials include sulfite salts, sulfurous acid, organic sulfides, sulfoxides, and SO_2 . Additional examples of sulfating agents include sulfur halides such as thionyl chloride and sulfonyl chloride.

In a second embodiment in which the chromium compound is an organochromium compound, the sulfate is loaded on the alumina support before performing a calcination step to activate the support, followed by treating the support anhydrously with the organochromium compound. No further calcination of the organochromium compound is required to activate the catalyst. Examples of suitable organochromium compounds include zerovalent compounds such as pi bonded chromium complexes, for example, dicumene chromium and dibenzene chromium. Pi bonded chromium complexes are described in U.S. Patent No. 3,976,632, which is incorporated by reference herein in its entirety. Other examples include divalent and trivalent organochromium compounds such as chromocene (bis(cyclopentadienyl)chromium (II)), and substituted derivatives thereof in which the cyclopentadienyl rings contain one or more substituents, chromium diallyl and triallyl, bis(2,4 dimethyl pentdienyl) chromium, and amidochromium compounds. Additional examples of organochromium compounds can be found in U.S. Patent Nos. 4,806,513, 4,690,990, 4,803,253, and 5,200,379, which are incorporated by reference herein in their entirety.

In the two embodiments described above, the calcination step for activating the catalyst is performed by heating it in an oxidizing atmosphere, for example, in the presence of oxygen (O₂), at a temperature in a range of from 200°C to 1,000°C; alternatively, from 300°C to 800°C; or alternatively, from 400°C to 700°C. The calcining treatment can also involve reducing or other steps, such as treatment with carbon monoxide, hydrogen, or haliding agents. In the first embodiment, at least a portion of the chromium compound is converted to the hexavalent state as a result of being calcined. A substantial portion of the sulfate remains on the support during the calcination step in both embodiments, resulting in an increase in the activity of the chromium-based catalyst. Without intending to be limited by theory, it is believed that the sulfate bonds with aluminum and replaces hydroxide groups at the surface of the support that hinder the activity of the catalyst. The sulfate also provides greater acidity to the chromium active sites. In addition, the introduction of the sulfate to the support causes little or no sintering of the alumina such that its relatively high surface area and porosity only decline by small amounts.

The activated catalyst formed in the two embodiments described above optionally can be reduced. In an embodiment, the support is reduced by heating it in the presence of carbon

monoxide at a temperature in the range of from 100°C to 900°C; alternatively, from 200°C to 500°C; or alternatively, from 300°C to 400°C.

Catalyst compositions for polymerizing olefins can be formed in the manner described above. Such catalyst compositions can include chromium and aluminum sulfate on an alumina support. The chromium is present in such catalyst compositions in an amount of from 0.01% to 10%; alternatively, from 0.1% to 10%; alternatively, from 0.5% to 5%; or alternatively, from 0.8% to 3%, all percentages being by total weight of the final catalyst composition. The sulfate is present in an amount of from 1% to 50%; alternatively, from 5% to 40%; or alternatively, from 10% to 30%, all percentages being by total weight of the final catalyst composition. In an embodiment, a catalyst composition is formed that has an activity at least 25% greater than the activity of the same catalyst composition (based on the weight of the alumina support) without sulfate treatment, where the catalyst compositions are run under control conditions to polymerize olefins. In another embodiment, the catalyst composition has an activity more than 25%; alternatively, more than 50%; or alternatively, more than 100%, greater than the activity of the same catalyst composition without sulfate treatment. Also, in an embodiment, the catalyst composition has a surface area greater than 50 m²/g; alternatively, greater than 100 m²/g; or alternatively, greater than 200 m²/g. Further, in an embodiment, the catalyst composition has a pore volume greater than 0.5 cc; alternatively, greater than 0.8 cc; or alternatively, greater than 1 cc.

As an aspect of the present invention, a resin made using a catalyst as described herein is also advantageously provided. The catalyst can be made in accordance with any of the methods described herein.

A polymer composition can be formed by polymerizing at least one monomer in the presence of the foregoing sulfate treated chromium-based catalyst having an alumina support. Examples of suitable monomers include mono-olefins containing 2 to 8 carbon atoms per molecule such as ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, and 1-octene. The chromium-based catalyst is particularly suitable for producing polyethylene homopolymers and copolymers of ethylene and mono-olefins containing 3 to 8 carbon atoms per molecules. 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. The catalyst also can be used to produce ethylene polymers in a particle form process as disclosed in U.S. Patent Nos. 3,624,063, 5,565,175, and 6,239,235, which are incorporated by reference herein in their entirety. If desired, hydrogen (H_2) also can be introduced to the reaction zone to reduce the molecular weight of the polymer formed. The amount of catalyst present in the reaction zone can range from 0.001% to 1% by weight of all materials in the reaction zone.

In an embodiment, a slurry polymerization process is employed in which the catalyst is suspended in an inert organic medium and agitated to maintain it in suspension throughout the polymerization process. The organic medium can, e.g., be a paraffin, a cycloparaffin, or an aromatic. For the production of ethylene polymers, the slurry polymerization process can be carried out in a reaction zone at a temperature of from 50°C to 110°C and at a pressure in the range of from 100 psia to 700 psia or higher. At least one monomer is placed in the liquid phase of the slurry in which the catalyst is suspended, thus providing for contact between the monomer and the catalyst. The activity and the productivity of the catalyst 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.

In one embodiment, the monomer also can be contacted with a cocatalyst in addition to the chromium-based catalyst. The cocatalyst can be contacted with the catalyst either before or after entry into the reaction zone. For example, the catalyst and cocatalyst can each be fed independently into a mixing vessel ahead of the reactor where they are allowed to pre-contact each other in a hydrocarbon solvent for a period of from 1 minute to 10 hours at temperatures ranging from -20°C to 100°C. After this duration, the contacted catalyst and cocatalyst are both fed to the reaction zone. Since each feed stream can be measured and controlled independently, pre-contacting the catalyst and the cocatalyst provides a method of continuously controlling the composition of the catalyst and thereby the properties of the polymer produced. Alternatively,

some or all of the catalyst and cocatalyst can also be fed directly into the reaction zone where they contact each other for the first time in the presence of the monomer. Examples of suitable cocatalysts include organoaluminum compounds such as triethylaluminum, organoboron compounds such as triethylboron, tri-n-butylborane, and tripropylborane, and combinations thereof. Other suitable organoaluminum compounds include aluminum alkyls such as R_3^4Al , R_2^4AlX , and R^4AlX_2 compounds where R^4 is a 1 to 12 carbon atom hydrocarbyl radical and X is a halogen such as chlorine. The cocatalyst can, for example, be triethylaluminum chloride or diethylaluminum chloride. Other suitable organoboron compounds include trialkyl boron compounds, particularly those having alkyl groups of 1 to 12 carbon atoms or 2 to 5 carbon atoms, triaryl boron compounds such as triphenylborane, alkyl boron alkoxides such as $B(C_2H_5)_2OC_2H_5$ and halogenated alkyl boron compounds such as $BC_2H_2Cl_2$. Alkyls of lithium, magnesium, zinc, and other metals and organohydrosilanes can also be used as a cocatalyst. The cocatalyst can be premixed with the catalyst, or alternatively it can be introduced into the reaction zone as a separate stream. The amount of cocatalyst present in the reaction zone can be in the range of from 0.2 to 25 or from 0.2 to 10 parts per million by weight based on the weight of the solvent or diluent in systems employing such solvent or diluent. When no solvent or diluent is used, the catalyst can be impregnated with the cocatalyst in an amount that provides for a cocatalyst to chromium mole ratio in the range of from 0.1:1 to 100:1; alternatively, from 0.5:1 to 50:1; or alternatively, from 1:1 to 10:1.

In another embodiment, the monomer can be contacted with another catalyst simultaneously with the sulfated chromium-based catalyst and the cocatalyst if one is used. For example, the sulfated chromium-based catalyst can be used in conjunction with a Ziegler-Natta catalyst to produce a bimodal polymer in a single reactor using one set of polymerization conditions. Suitable Ziegler-Natta catalyst are disclosed in U.S. Patent Nos. 5,275,992, 5,237,025, 5,244,990, 5,179,178, 4,855,271, 5,179,178, 5,275,992, and 4,607,019, each of which is incorporated by reference herein in its entirety. The sulfated chromium/alumina catalyst also can be used with another chromium-based catalyst such as a chromium/silica catalyst. A bimodal polymer has both relatively high and low molecular weight distributions and thus exhibits physical properties characteristic of both such as stress crack resistance and good processability.

Polymers such as polyethylene homopolymers and copolymers of ethylene with other mono-olefins can be produced in the manner described above to have unique properties. For instance, the polymers exhibit relatively low levels of long chain branching. Such low levels of long chain branching are indicated by the narrow rheological breadths combined with the high M_w values of the polymers. 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 curves generated in linear-viscoelastic dynamic oscillatory frequency sweep experiments with a modified Carreau-Yasuda (CY) model, which is represented by the following equation:

$$E = E_0 \left[1 + (T_0 \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

where

E = viscosity (Pa·s)

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

a = rheological breadth parameter

T_0 = relaxation time (s) [describes the location in time of the transition region]

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

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, *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. In particular, the polymers have high "a" parameter values greater than 0.25; alternatively, greater than 0.30; or alternatively, greater than 0.35, indicating the narrowness of their rheological breadths. The polymers exhibit a narrow rheological breadth even when the polymers have low high load melt index (HLMI)

values. The HLMI 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 HLMI values are determined in accordance with ASTM D1238 condition E. The polymers have HLMI values less than 5 g/10 min; alternatively, less than 3 g/10 min; or alternatively, less than 2 g/10 min.

- 5 The low levels of long chain branching of the polymers are also indicated by the high weight-average molecular weight (M_w) values combined with the low zero shear viscosity (E_0) values of the polymers. In particular, the polymers have M_w 's greater than 300,000 grams/mole (g/mol); alternatively, greater than 400,000 g/mol; or alternatively, greater than 500,000 g/mol. Also, they have E_0 values less than 5×10^4 Pa·s, less than 1×10^5 Pa·s, or less than 5×10^3 Pa·s.
- 10 The high M_w values combined with the low relaxation times (T_R) of the polymers further indicate the low chain branching of the polymers. In particular, the polymers have relaxation times less than 10 seconds; alternatively, less than 7 seconds; or alternatively, less than 5 seconds. The polymers further have high tan delta values. Tan delta is the ratio of the loss modulus to the elastic modulus measured at a particular frequency on an oscillating viscometer
- 15 as described above. In particular, the polymers have tan delta values, measured at 0.1 radians/second (very low shear rates), greater than 1.5; alternatively, greater than 1.7; or alternatively, greater than 1.9 when the M_w is above 300,000 g/mol.

- In addition, polyethylene resins produced using the sulfate treated chromium/alumina catalyst are unique in their molecular weight distributions. The molecular weight distribution
- 20 (MWD) 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). In particular, the polyethylene resins have PDI values greater than 4; alternatively, greater than 6; alternatively, greater than 8; or alternatively, greater than 10.
- 25 Surprisingly, the PDI values of such polyethylene resins also are often less than 20; alternatively, less than 17; alternatively, less than 15; or alternatively, even less than 12. In an embodiment, the polyethylene resins have PDI values in the range of from 6 to 15. Further, the M_z (z-average molecular weight)/ M_w ratios of the polymer compositions are less than 10; alternatively, less than 6; or alternatively, less than 5 and thus indicate a relatively high tail in
- 30 the MWD.

Throughout the specification, the molecular weights and molecular weight distributions are obtained using gel permeation chromatography (GPC). The GPC is performed using a Waters 150 CV gel permeation chromatograph with trichlorobenzene (TCB) as the solvent, with a flow rate of 1 milliliter/minute at a temperature of 140°C. 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol (BHT) at a concentration of 1.0 gram per liter is used as a stabilizer in the TCB. An injection volume of 220 liters is used with a nominal polymer concentration of 0.3 gram/liter at room temperature. Dissolution of the sample in stabilized TCB is carried out by heating at 160-170°C for 20 hours with occasional, gentle agitation. The gel permeation chromatograph includes two Waters HT-6E columns (7.8 mm×300 mm). The columns were calibrated with a broad linear polyethylene standard (Chevron Phillips Chemical Company Marlex® BHB 5003) for which the molecular weight has been determined.

Polymer resins 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, and casting. 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, films, bottles, fibers, and so forth. Additional end use articles would be apparent to those skilled in the art.

20

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.

25

EXAMPLE 1

The following procedure was repeated 3 times to form 3 different catalyst samples (samples 1, 2, and 3). An alumina support (alumina "A") purchased from W.R. Grace Company was calcined in nitrogen at 600°C in preparation for its use as a catalyst support. The

support had a surface area of 280 m²/g and a pore volume of 1.5 cc/g. The alumina support was then impregnated with various amounts of ammonium sulfate in aqueous solution as shown in Table 1 below, followed by drying the support in a vacuum oven at 100°C for 10 hours. The support was then impregnated with a methanolic solution of Cr(NO₃)₃ to incorporate chromium therein, followed by drying it in a vacuum oven at 100°C for 10 hours. The resulting catalyst precursor was then activated by calcination in dry air for 3 hours at 600°C.

Table 1 shows several physical properties of the activated catalyst samples and the compositions of the catalyst samples. Table 1 further provides the weight percent of sulfate added to each alumina support and the weight percent of sulfate actually found by X-ray fluorescence analysis in each catalyst sample after the calcination step, all weight percentages being by total weight of the catalyst. Based on the results depicted in Table 1, all or a substantial portion of the sulfate added to the support was retained on the catalyst during the calcination. For samples 1 and 2, the amount of sulfate measured after calcining was slightly larger than the actual amount of sulfate added. This additional amount of sulfate can be explained by the observance that the base alumina initially contained 1.7% sulfate residue as Na₂SO₄ by weight of the support as a result of its preparation. It was also observed that the weight of the alumina support increased significantly due to the adsorption of the sulfate. However, adding sulfate to the support did not contribute additional surface area to the support. A "Quantachrome Autosorb-6 Nitrogen Pore Size Distribution Instrument" was used to determine the surface area and pore volume of the supports. This instrument was acquired from the Quantachrome Corporation of Syosset, N.Y.

The measured surface area and pore volume, expressed per gram of the finished catalyst, are also shown in Table 1. In addition, the measured surface area and pore volume were corrected for the additional weight of the sulfate as shown in Table 1 and are also expressed in Table 1 per gram of the original alumina support. In view of these corrected values, surface area and pore volume did not significantly decline as the amount of sulfate added was increased. Rather, they surprisingly stayed about the same.

8
1

Table 1							
Catalyst Sample	Amount of (NH ₄) ₂ SO ₄ Added, grams/100 g of Al ₂ O ₃	Amount of SO ₄ Added, wt. %	Amount of SO ₄ Measured, wt. %	Measured Pore Volume, cc/g	Measured Surface Area, m ² /g	Corrected Surface Area, m ² /g	Corrected Pore Volume, cc/g
Alumina A	0	0	1.7	1.45	300	300	1.45
1	10	8.78	8.7	1.358	195.5	214	1.49
2	20	12.70	14.28	1.296	285.2	333	1.51
3	40	22.54	19.35	1.173	164.5	204	1.45

EXAMPLE 2

Catalyst samples (samples 4-9) were prepared in the same manner as described in Example 1 with different amounts of sulfate except that catalyst sample 4 contained no sulfate. The amount of sulfate added to each catalyst sample and the weight percent of hexavalent chromium (Cr VI) contained in each sample by total weight of the sample are shown in Table 2 below.

A polymerization run using each catalyst sample was made in a 2.2 liter steel reactor equipped with a marine stirrer rotating at 400 rpm. A steel jacket containing boiling methanol with a connection to a steel condenser surrounded the reactor. 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. A small amount (0.04 to 0.10 grams) of the catalyst sample was first charged under nitrogen to the dry reactor. Next 1.2 liter of isobutane liquid was charged to the reactor, and the reactor was heated up to 95°C. Triethylboron (TEB) cocatalyst was added in a heptane solution midway during the isobutane addition. The amount of TEB cocatalyst added was equal to 8 ppm of the isobutane diluent by weight. Finally, ethylene was added to the reactor to equal a fixed pressure of 550 psig (3792 kPa), which was maintained during the experiment. The stirring was allowed to continue for one hour, and 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 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. Activity was specified as grams of polymer produced per gram of solid catalyst charged per hour.

The results of these polymerization runs are shown in Table 2 below. The HLMI of the polymer resin recovered from each run was determined in accordance with ASTM D1238. All of the polymers had an HLMI of zero. To compensate for the sulfate weight gain, the activity was corrected and is thus expressed as grams of polymer produced per gram of the original alumina support per hour. In most cases, adding sulfate to the catalyst increased the activity of the catalyst. The activity of these catalysts is plotted against sulfate loading in Figure 1.

10

Run No.	Catalyst Sample No.	Amount of (NH ₄) ₂ SO ₄ added, grams per 100 g Al ₂ O ₃	Amount of Cr VI, wt. %	Catalyst Charged, g	Polymer Yield, g	Run Time, min	Activity, g/g Al ₂ O ₃ /h	Corrected Activity, g/g Al ₂ O ₃ /h
1	4	0		0.0303	48	30	3168	3168
2	5	5		0.058	119	31	3971	4115
3	6	10	0.3286	0.0458	141	35	5278	5861
4	6	10	0.3286	0.044	131	34	5254	5836
5	6	10	0.3286	0.0458	141	35	5278	5861
6	6	10	0.3286	0.044	131	34	5254	5836
7	7	20		0.0605	142	30	4694	5377
8	7	20	0.2295	0.0533	158	30	5929	6791
9	7	20		0.0605	142	30	4694	5377
10	8	20		0.1235	248	20	5978	6845
11	8	20		0.0497	112	34	3977	4555
12	8	20		0.0384	87	31	4385	5023
13	9	40	0.1046	0.0652	131	39	3091	3990
14	9	40	0.1046	0.0711	123	31	3348	4322

EXAMPLE 3

A catalyst treated with 20 parts of ammonium sulfate per 100 parts by weight of alumina was made according to the procedure described in Example 1. The catalyst contained 2 % Cr by weight of the alumina. It was calcined at 600°C for activation, and then it was used to polymerize ethylene at 95°C and 550 psig, (3792 kPa) according to the procedure described above, with the exception of two changes. First, two of the runs were performed using 8 ppm of triethylaluminum (TEA) as the cocatalyst, and two runs were performed using 8 ppm of

triethylboron (TEB) as the cocatalyst. Second, 50 psig (345 kPa) of H₂ was added to the autoclave after isobutane addition but before ethylene addition. This was done during each run to decrease the molecular weight of the polyethylene resin formed in each run. Despite the large amount of hydrogen added, the polyethylene resins still had HLMI values of zero. Figure 2 illustrates the molecular weight distributions of the polyethylene resins produced in those runs. As can be seen in Figure 2, the molecular weight distributions of the polyethylene resins were moderately broad, and their M_w values were very high. In fact, the average M_w was over 1 million, which is surprising considering the large amount of H₂ present. Despite this high M_w, there is a lack of high M_w tail, as can be seen from the sharp decline in the molecular weight distribution curve at high M_w. This can also be seen by lower M_z/M_w ratios, which also measures breadth but are more sensitive to the high side of the distribution.

Figure 3 compares the molecular weight distribution of one of the foregoing polymers formed using the sulfate treated Cr/alumina catalyst (treated with 14% SO₄ by weight of the catalyst) and the TEB cocatalyst to the MWD of a polymer formed using a Cr/alumina catalyst containing no sulfate but otherwise prepared, activated, and run identically. Figure 3 again illustrates the narrowing effect of the sulfate on the MWD.

EXAMPLE 4

Catalysts treated with 0 to 40 parts ammonium sulfate per 100 parts alumina by weight were made as previously described in Example 1. These catalysts contained 2% Cr by weight of the alumina and were calcined at 600°C for activation. These catalysts were then allowed to polymerize ethylene at 95°C and 550 psig (3792 kPa) as previously described, except that 175 psig (1207 kPa) of hydrogen gas was added to decrease the molecular weight of the polymer formed. The cocatalyst used was 8 ppm by weight (based on the isobutane diluent) of a mixture of 3 parts TEB and 1 part TEA.

As shown in Table 3 below, various properties of the polyethylene resin produced in each run were determined at 190°C. GPC was employed to determine the MW, MN, and MZ values for each polyethylene resin. The zero shear viscosity (E₀), relaxation time (T_E), rheological breadth parameter (a), and the tan delta of each polyethylene resin were determined as described above. Two HLMI values are provided: the first one was determined using the

2

2

aforementioned ASTM method and the second one was calculated using the rheology of the polymer. The melt index (MI), which 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, was determined in accordance with ASTM D1238.

5 As shown in Table 3, despite the large amount of H₂ added, the polyethylene resins had low HLMI values, which indicate that they had high molecular weights. Further, as the amount of sulfate increased, the HLMI dropped, indicating that the presence of the sulfate caused the molecular weights to increase. The measured molecular weights also increased as the amount of sulfate increased. Despite the high molecular weights, the polydispersity index
10 values (M_w/M_n) of the polyethylene resins were surprisingly narrow, with M_w/M_n values ranging from 8 to 13. The resins also unexpectedly exhibited M_z/M_w values of around 4. The M_z/M_w is another measure of molecular weight breadth, which is particularly sensitive to the highest molecular weight components of the distribution.

A distinctive feature of the polymer resins was their low degree of long chain branching,
15 as indicated by several of the results in Table 3. The HLMI/MI ratio values were much lower than those of polymers produced by other chromium-based catalysts at such high M_w . Despite having M_w values in the range of 300,000 to over 500,000 g/mol, the relaxation times of the resins were only 2 to 6 seconds, which is also unique for polymers in general, and especially for polymers produced by chromium-based catalysts. The resins also exhibited high tan delta
20 (measured at 0.1 rad/sec) values and rheological breadth parameters unprecedented by other chromium-based catalysts. In each case, the addition of sulfate caused those values to go up, indicating a decrease in long chain branching. In fact, the catalyst containing the largest amount of sulfate produced a polyethylene resin having a M_w of over half a million and a rheological breadth parameter of 0.38. A parameter of 0.38 is above that expected from even a Ziegler-
25 Natta catalyst at the same M_w . The high tan delta values exhibited by the polyethylene resins also indicate that the resins were essentially linear.

Table 3					
Run Number	1	2	3	4	5
Amount of (NH ₄) ₂ SO ₄ Added, g/100 g Al ₂ O ₃	0	10	20	20	40
HLMI, g/10 min	4.7	2.98	2.55	2.07	0.277
Cr (VI), wt. %	1.8	0.3286	0.4389	0.2295	0.1048
Mn/1000, kg/mol	4.4	24.33	26.27	32.2	65.03
Mw/1000, kg/mol	459	328.6	301.7	367.83	521.14
Mz/1000, kg/mol	3600	1361.49	1285.41	1548.55	2295.61
Mw/Mn	105	13.503	11.487	11.422	8.014
Mz/Mw	7.8	4.14	4.19	4.21	4.40
Zero Shear Viscosity, Pa·s	8.1 E+6	4.88E+05	4.45E+5	6.82E+05	1.38E+6
Relaxation Time, s	137	2.12	1.83	3.14	5.52
Rheological Breadth Parameter, a	0.2749	0.2962	0.3027	0.30	0.3848
MI, g/10 min	0.008	0.049	0.0495	0.0334	0.0069
HLMI, g/10 min	0.92	2.18	2.11	1.50	0.32
HLMI/MI	115	45	43	45	33
Tan delta @ 0.1/s	0.653	1.841	1.917	1.705	1.562

Another indication of the effect of sulfate in decreasing long chain branching can be seen in Figure 4, which is called an "Arnett" plot. Additional disclosure regarding the Arnett plot can be found in Long Chain Branching in Polyethylene from the Phillips Chromium Catalyst, M. P. McDaniel,* D. C. Rohlfing, and E. A. Benham, Polymer Reaction Engineering Vol. 11, No. 2, pp. 105-135, 2003, which is incorporated by reference herein in its entirety. When the log of the zero shear melt viscosity is plotted against the log of the weight average molecular weight, linear polymers fall on the Arnett reference line, which is also shown in Figure 3. Thus, the farther off this line a point falls, the more long chain branching it contains. The two curve lines represent 1 branch in 10⁶ and 10⁵ carbons. Thus, one can see that the more sulfate added, the closer the points come to the linear reference line.

Figure 5 shows the molecular weight distribution of some of the polymers in Table 3. One can see that as sulfate is added to the catalyst, the molecular weight distribution narrows, eliminating especially the low molecular weight end of the curve.

EXAMPLE 5

The following run was performed twice and demonstrates the use of an organochromium compound with the sulfated alumina support. Alumina A from W.R. Grace

was again obtained and impregnated with an aqueous solution of ammonium sulfate to incipient wetness. The total amount of ammonium sulfate added was equivalent to 20 wt.% based on the weight of the alumina (calculated as Al_2O_3). After being dried in a vacuum oven for 12 hours, this powder was then calcined in dry air for 3 hours at 600°C. 10 grams of the calcined sulfated alumina was then slurried in 100 mL of dry heptane, to which was injected dicumene chromium (0) slowly over 1 minute, in an amount chosen to yield 1% Cr (calculated as the metal) by weight based on the weight of the calcined sulfated alumina. The dicumene chromium was quickly adsorbed onto the support, as indicated by the color migration from the heptane liquid to the support. After adsorption at room temperature, the remaining heptane was evaporated off with gentle heat (~40°C).

Exactly 0.1513 gram of the catalyst described above was then added to the reactor described above, followed by 1.2 liters of isobutane, 20 psi hydrogen, and then 550 psig (3792 kPa) ethylene. Each polymerization run was made at 100°C for 70 minutes, and yielded 74 grams of polyethylene. The melt index obtained for each sample was 32.9. The MWD's for the two runs are shown in Figure 6. In each run, a very broad MWD was obtained having a M_N of 1730, a M_w of 116,000, and a M_z of 2,912,000.

EXAMPLE 6

The following runs demonstrate the use of sulfate to modify the molecular weight distribution on an aluminophosphate catalyst. Alumina A having a surface area of 300 m^2/g and a pore volume of 1.5 cc/g was obtained from W.R. Grace. It was calcined in flowing dry nitrogen at 600°C for 1 hour. At this point some of the alumina was treated with sulfate and the rest was not. The alumina to be sulfated was then impregnated to incipient wetness with water containing sulfuric acid in an amount equivalent to 7.3% by weight of the dry alumina to be used (calculated as Al_2O_3). The damp powder was then dried at 110°C for 8 hours and again calcined in nitrogen at 600°C for an hour.

Then samples of both sulfated and non-sulfated aluminas were slurried in methanol to which ammonium bifluoride, phosphoric acid and chromium nitrate were added sequentially. A final drying at 100°C for 8 hours under vacuum removed excess methanol. These catalysts contained 2% Cr by weight of the catalyst. The amounts of phosphate and fluoride added are

22

listed in Tables 4 and 5 below. Each catalyst was then activated by calcination in flowing dry air at 400 to 750 °C as shown in the tables. Polymerization runs were made at 95°C by the same procedures described above. Triethylaluminum or triethylboron cocatalyst was used, along with 50 psig (345 kPa) H₂. Ethylene was supplied on demand at 550 psig (3792 kPa) for 60 minutes.

The properties of the polymers produced are shown in Tables 4 and 5. One can see in Table 4 that both the M_w/M_n and M_z/M_w values were narrowed by the addition of sulfate. To see this effect one must perform the polymerizations at the same activation temperature (600°C), with the same cocatalyst (TEA vs. TEB) and at the same level of phosphate, since each of these variables contributes to the breadth of the molecular weight distribution. When that comparison is made one can see that sulfate does have the effect of narrowing the molecular weight distribution by diminishing both the high and low molecular weight tails. Thus, both the M_w/M_n and M_z/M_w values are lower for the sulfated samples. Figures 7 and 8 show the molecular weight distribution curves, which make this effect abundantly clear. Figure 9 shows an Arnett plot of this same data, which demonstrates that the sulfate tends to make the polymer more linear. In each series (TEA and TEB), the addition of sulfate causes the points to move closer to the Arnett line, indicating increasing linearity.

TABLE 4												
Run #	P/Al	%F	%SO ₄	Act. Temp	Co-Catalyst	Activity	HLMI	M _n /1000	M _w /1000	M _n /1000	M _w /M _n	M _z /M _w
SULFATED												
1	0.10	2	7.3	400°C	TEB	1683	8.0	10.68	391.8	2741.9	36.7	7.0
2	0.10	2	7.3	400°C	TEA	1341	0.2	32.08	479	2236.3	14.9	4.7
3	0.10	2	7.3	600°C	TEB	959	6.5	12.14	397	2512	32.7	6.3
4	0.10	2	7.3	600°C	TEA	520	0.3	26.64	701.28	2721.5	26.3	3.9
5	0.10	2	7.3	750°C	TEB	1636	22.3	4.79	307.51	2469.8	64.2	8.0
6	0.10	2	7.3	750°C	TEA	1668	0.6	31.67	478.14	2233.7	15.1	4.7
NOT SULFATED												
7	0	0	0	600°C	TEB	1074	4.7	4.39	459.08	3603.43	104.6	7.8
8	0.11	2	0	600°C	TEB	1636	50.5	6.09	202.77	2956.45	33.3	14.6
9	0.11	2	0	600°C	TEA	882	4.5	5.01	398.17	3768.54	79.5	9.5
10	0	0	0	600°C	TEA	559	0.7	6.25	720.12	5221.44	115.2	7.3
11	0	2	0	600°C	TEA	634	0.0	7.79	887.56	3932.04	113.9	4.4
12	0	10	0	600°C	TEA	205	0.3	8.47	756.55	3809.53	89.3	5.0
13	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1168	0.3	5.86	670.59	3690.24	114.4	5.5
14	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1406	0.6	7.98	626.58	3688.54	78.5	5.9

TABLE 5												
Run #	P/AI	%F	%SO ₄	Act. Temp	Co-Catalyst	Activity	HLMI	M _n /1000	M _w /1000	M _n /1000	M _w /M _n	M _z /M _w
SULFATED												
15	0.10	2	7.3	400°C	TBB	1683	8.0	10.68	391.8	2741.9	36.7	7.0
16	0.10	2	7.3	400°C	TBA	1341	0.2	32.08	479	2236.3	14.9	4.7
17	0.10	2	7.3	600°C	TBB	959	6.5	12.14	397	2512	32.7	6.3
18	0.10	2	7.3	600°C	TEA	520	0.3	26.64	701.28	2721.5	26.3	3.9
19	0.10	2	7.3	750°C	TBB	1636	22.3	4.79	307.51	2469.8	64.2	8.0
20	0.10	2	7.3	750°C	TEA	1668	0.6	31.67	478.14	2233.7	15.1	4.7
NOT SULFATED												
21	0	0	0	600°C	TBB	1074	4.7	4.39	459.08	3603.43	104.6	7.8
22	0.11	2	0	600°C	TBB	1636	50.5	6.09	202.77	2956.45	33.3	14.6
23	0.11	2	0	600°C	TEA	882	4.5	5.01	398.17	3768.54	79.5	9.5
24	0	0	0	600°C	TEA	559	0.7	6.25	720.12	5221.44	115.2	7.3
25	0	2	0	600°C	TEA	634	0.0	7.79	887.56	3932.04	113.9	4.4
26	0	10	0	600°C	TEA	205	0.3	8.47	756.55	3809.53	89.3	5.0
27	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1168	0.3	5.86	670.59	3690.24	114.4	5.5
28	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1406	0.6	7.98	626.58	3688.54	78.5	5.9

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 claims which follow, that scope 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 may 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.

What is claimed:

1. A method of increasing polymerization activity of a chromium catalyst comprising an alumina support comprising contacting the support with a sulfating agent.
2. A method of preparing a polymerization catalyst comprising contacting a support comprising alumina with a sulfating agent and with chromium.
3. The method of claim 2, wherein the chromium is present in the catalyst in an amount of from 0.1% to 10% by total weight of the catalyst.
4. The method of claim 2, wherein sulfate is present in the catalyst in an amount of from 1% to 50% by total weight of the catalyst.
5. The method of claim 2, further comprising calcining the support.
6. The method of claim 5, wherein the calcining is performed by heating the support in an oxidizing atmosphere at a temperature in a range of from 200°C to 1,000°C.
7. The method of claim 5, wherein the calcining is performed by heating the support in an oxidizing atmosphere at a temperature in a range of from 300°C to 800°C.
8. The method of claim 5, wherein the calcining is performed by heating the support in an oxidizing atmosphere at a temperature in a range of from 400°C to 700°C.
9. The method of claim 5, wherein the support is contacted with the sulfating agent before the calcining.
10. The method of claim 5, wherein the support is contacted with the sulfating agent during the calcining.
11. The method of claim 5, wherein the support is contacted with the chromium before the calcining.
12. The method of claim 5, further comprising reducing the support.

13. The method of claim 5, further comprising reducing the support in the presence of carbon monoxide at a temperature in a range of from 200°C to 800°C.
14. The method of claim 2, wherein the sulfating agent comprises $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , ZrOSO_4 , TiOSO_4 , $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, NaHSO_4 , $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$, CaSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, SO_3 , SO_2 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, ZnSO_4 , ZrOSO_4 , sulfurous acid, organic sulfides, sulfur halides, or combinations thereof
15. The method of claim 2, wherein the catalyst further comprises phosphate, silica, fluoride, magnesia, titania, boria, or combinations thereof
16. The method of claim 2, wherein the chromium is provided from tertiary butyl chromate, chromium trioxide, chromium acetate, chromium nitrate, or combinations thereof
17. The method of claim 2, wherein the chromium is provided from an organochromium compound.
18. The method of claim 17, further comprising calcining the support after contacting the support with the sulfating agent and before contacting the support with the chromium.
19. The method of claim 17, wherein the organochromium compound comprises dicumene chromium, dibenzene chromium, bis(cyclopentadienyl)chromium (II) and substituted derivatives thereof, amidochromium compounds, or combinations thereof.
20. The method of claim 2, wherein an activity of the catalyst is at least 25% greater than can be obtained from a same catalyst without sulfate.
21. A catalyst made by the method of claim 2.
22. A catalyst composition for polymerizing olefins, comprising chromium and a sulfate treated alumina support.
23. The catalyst composition of claim 22 having an activity for ethylene polymerization that is at least 25% greater than an activity of a same catalyst without sulfate.

24. The catalyst composition of claim 22 having a surface area of greater than 100 m²/g.
25. The catalyst composition of claim 22 having a pore volume of greater than 0.8 cc/g.
26. The catalyst composition of claim 22, wherein the chromium is present in an amount of from 0.1 % to 10 % by total weight of the catalyst composition.
- 5 27. The catalyst composition of claim 22, wherein the sulfate is present in an amount of from 1 % to 50 % by total weight of the catalyst.
28. The catalyst composition of claim 22, wherein the sulfate is a derivative of (NH₄)₂SO₄, H₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, CuSO₄, Cr₂(SO₄)₃, MgSO₄, KAl(SO₄)₂, ZnSO₄, ZrOSO₄, TiOSO₄, (NH₄)HSO₄, NaHSO₄, (NH₄)HSO₃, CaSO₄, Cr₂(SO₄)₃, SO₃, SO₂, sulfurous acid, 10 organic sulfides, sulfur halides, or combinations thereof.
29. The catalyst composition of claim 22, wherein the support comprises surface bonded sulfate ions.
30. The catalyst composition of claim 22, wherein the support further comprises phosphate, silica, fluoride, magnesia, titania, boria, or combinations thereof.
- 15 31. The catalyst composition of claim 22, wherein the chromium is a derivative of tertiary butyl chromate, chromium trioxide, chromium acetate, chromium nitrate, or combinations thereof.
32. The catalyst composition of claim 22, wherein the chromium is a derivative of an organochromium compound.
- 20 33. The catalyst composition of claim 32, wherein the organochromium compound comprises dicumene chromium, dibenzene chromium, bis(cyclopentadienyl)chromium (II) and substituted derivatives thereof, amidochromium compounds, or combinations thereof.
34. A sulfate-treated, chromium-based polymerization catalyst having an alumina support.

35. A method of using the catalyst of any one of claims 21, 22, or 34 in an olefin polymerization reaction.
36. A method of producing a polymer comprising contacting at least one olefin with a catalyst prepared by contacting a support comprising alumina with a sulfating agent
5 and with chromium.
37. The method of claim 36, further comprising contacting the olefin with a cocatalyst.
38. The method of claim 37, wherein the cocatalyst comprises an alkylaluminum, alkylboron, alkyl zinc, alkyl magnesium, alkyl lithium, an organohydrosilane, or combinations thereof.
- 10 39. The method of claim 36, further comprising contacting the olefin with another catalyst simultaneously with said contacting the olefin with the catalyst.
40. The method of claim 39, wherein the another catalyst comprises a Ziegler Natta catalyst.
41. A polymer composition having a PDI in a range of from 6 to 15, a M_w greater than
15 300,000 g/mol, and an E_v less than 1×10^6 Pa.s.
42. The polymer composition of claim 41, wherein the E_v is less than 5×10^5 Pa.s.
43. The polymer composition of claim 41, wherein the M_w is greater than 400,000 g/mol.
44. The polymer composition of claim 43, wherein the E_v is less than 5×10^5 Pa.s.
45. The polymer composition of claim 41, comprising polyethylene, copolymers of
20 polyethylene with mono-olefins having from 3 to 8 carbon atoms, or combinations thereof.
46. A polymer composition having a PDI in a range of from 6 to 15, a M_w greater than 500,000 g/mol, and an E_v less than 5×10^6 Pa.s.

47. The polymer composition of claim 46, comprising polyethylene, copolymers of polyethylene with mono-olefins having from 3 to 8 carbon atoms, or combinations thereof
- 5 48. A polymer composition having a PDI in a range of from 6 to 15, a M_w greater than 300,000 g/mol and a relaxation time less than 10 seconds.
49. The polymer composition of claim 48, wherein the relaxation time is less than 5 seconds.
50. The polymer composition of claim 48, wherein the M_w is greater than 400,000 g/mol.
51. The polymer composition of claim 49, wherein the M_w is greater than 400,000 g/mol.
- 10 52. The polymer composition of claim 48, wherein the M_w is greater than 500,000 g/mol.
53. The polymer composition of claim 48, comprising polyethylene, copolymers of polyethylene with mono-olefins having from 3 to 8 carbon atoms, or combinations thereof
54. A polymer composition having a PDI in a range of from 6 to 15, a M_w greater than 15 300,000 g/mol, and a rheological breadth parameter greater than 0.25.
55. The polymer composition of claim 54, wherein the M_w is greater than 500,000 g/mol.
56. The polymer composition of claim 54, wherein the rheological breadth parameter is greater than 0.30.
57. The polymer composition of claim 56, wherein the M_w is greater than 500,000 g/mol.
- 20 58. The polymer composition of claim 54, wherein the rheological breadth is greater than 0.35.
59. The polymer composition of claim 58, wherein the M_w is greater than 500,000 g/mol.

60. The polymer composition of claim 54, comprising polyethylene, copolymers of polyethylene with mono-olefins having from 3 to 8 carbon atoms, or combinations thereof
- 5 61. A polymer composition made using a chromium-based catalyst, the polymer composition having a HLMI less than 100 g/10 min and a rheological breadth parameter greater than 0.25.
62. The polymer composition of claim 61, wherein the rheological breadth is greater than 0.30.
- 10 63. The polymer composition of claim 61, wherein the rheological breadth parameter is greater than 0.35.
64. The polymer composition of claim 61, wherein the chromium-based catalyst is prepared by contacting a support comprising alumina with a sulfating agent and with chromium.
- 15 65. The polymer composition of claim 61, comprising polyethylene, copolymers of polyethylene with mono-olefins having from 3 to 8 carbon atoms, or combinations thereof
66. A polymer composition comprising polyethylene and having a PDI in a range of from 6 to 15, a HLMI less than 5 g/10 min, and an E_0 less than 1×10^6 Pa·s.
67. The polymer composition of claim 66, wherein the E_0 is less than 5×10^5 Pa·s.
- 20 68. The polymer composition of claim 66, wherein the HLMI is less than 3 g/10 min.
69. The polymer composition of claim 67, wherein the HLMI is less than 3 g/10 min.
70. The polymer composition of claim 66 being made by a method comprising contacting ethylene with a catalyst prepared by contacting a support comprising alumina with a sulfating agent and with chromium.

71. The polymer composition of claim 66, wherein the polyethylene comprises copolymers of polyethylene with mono-olefins having from 3 to 8 carbon atoms.
72. A polymer composition comprising polyethylene and having a PDI in a range of from 6 to 15, a HLMI less than 2 g/10 min, and an E_a less than 5×10^6 Pa·s.
- 5 73. The polymer composition of claim 72, wherein the E_a is less than 1×10^6 Pa·s.
74. The polymer composition of claim 72, wherein the E_a is less than 5×10^5 Pa·s.
75. The polymer composition of claim 72, wherein the polyethylene comprises copolymers of polyethylene with mono-olefins having from 3 to 8 carbon atoms.
76. Use of the polymer composition of any one of claims 41, 48, 54, 66, or 72.
- 10 77. An article of manufacture comprising the polymer composition of any one of claims 41, 48, 54, 66, or 72.
78. The article of manufacture of claim 77 having a PDI equal to or greater than 8.
79. The article of manufacture of claim 77, comprising an extruded article, an injection molded article, a thermoformed article, a fiber, a cast article, or combinations thereof.
- 15 80. A polymer produced by a method as defined in any one of claims 36 to 40.
81. A resin made using a catalyst as defined in any one of claims 21 to 34.

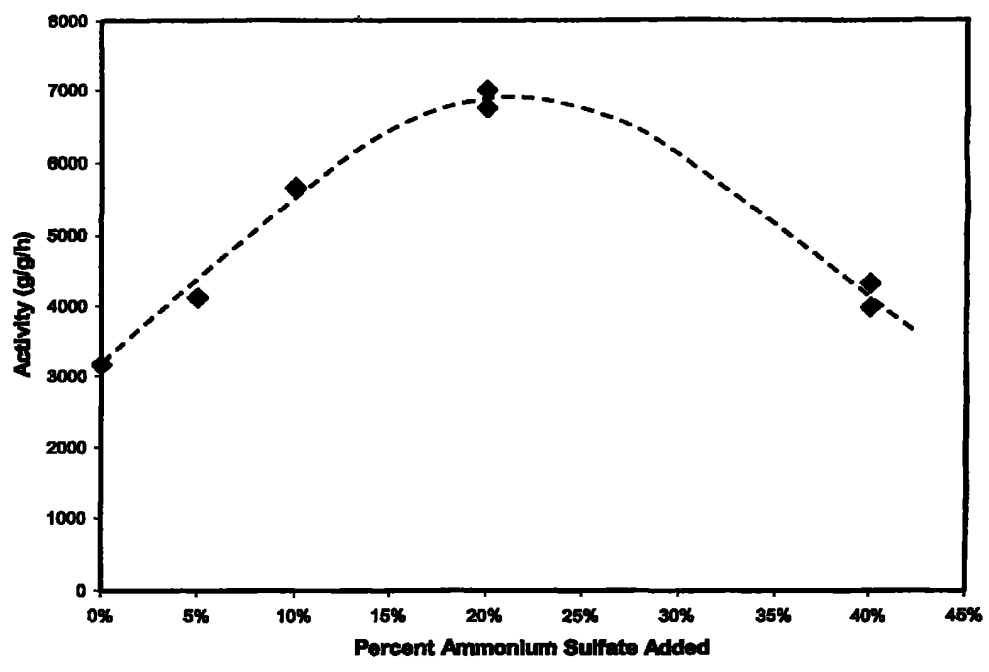
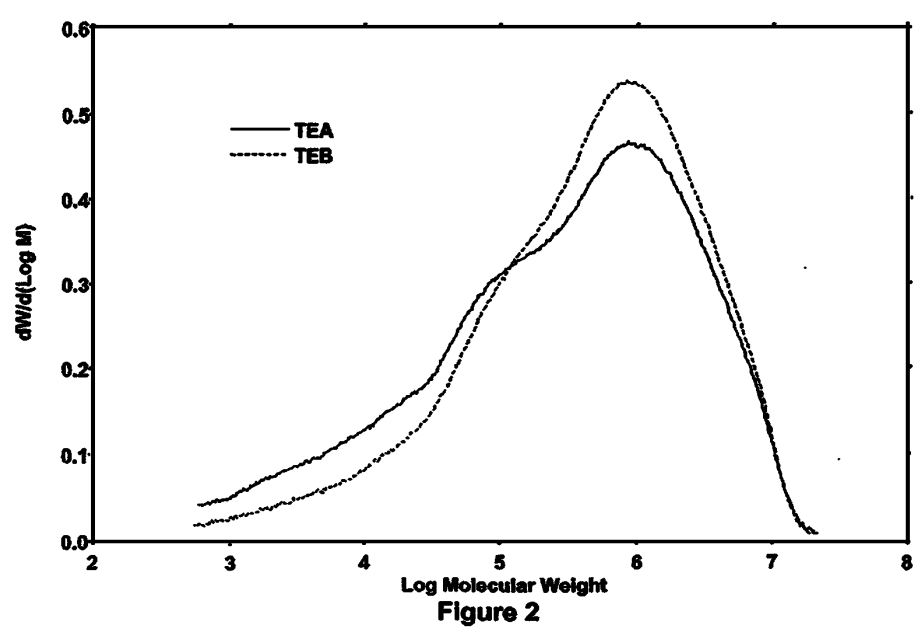


Figure 1



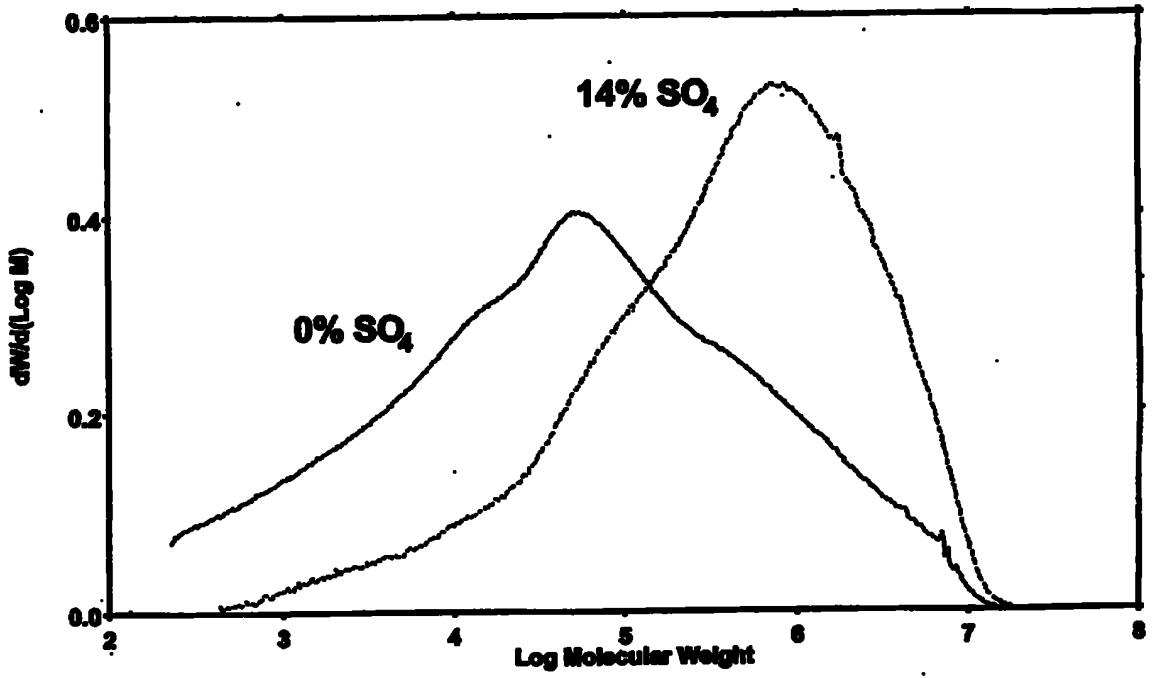


Figure 3

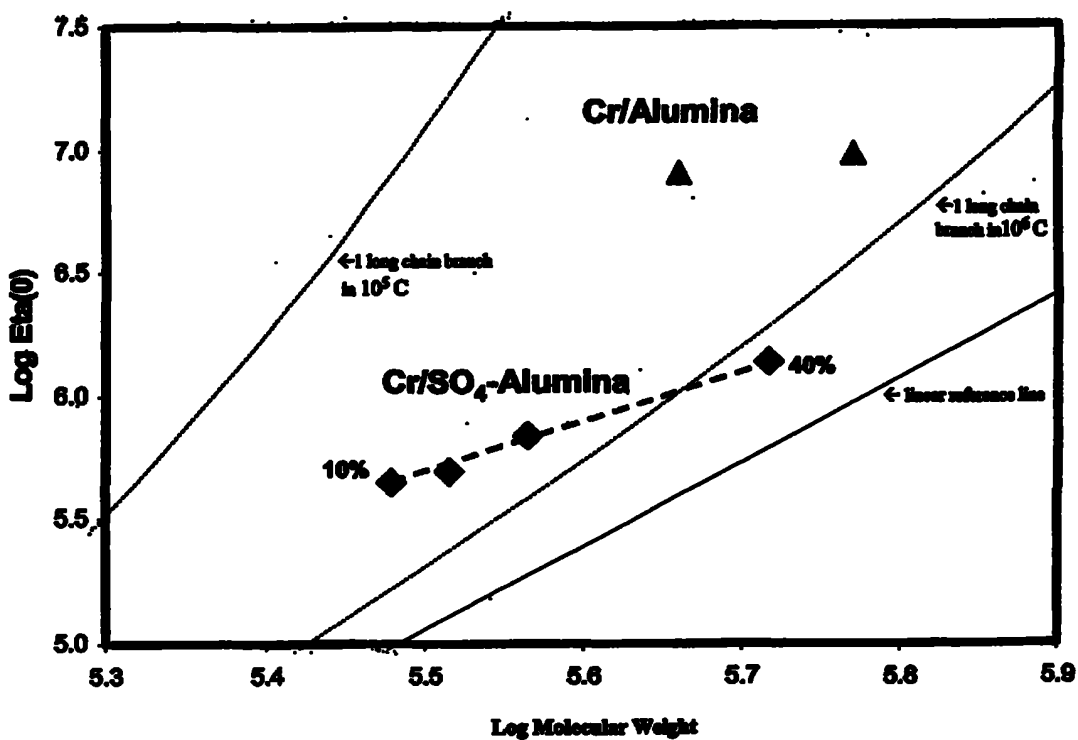


Figure 4

~~9~~

37

WFO 2005/107343

5/9

FIG. 5

✓

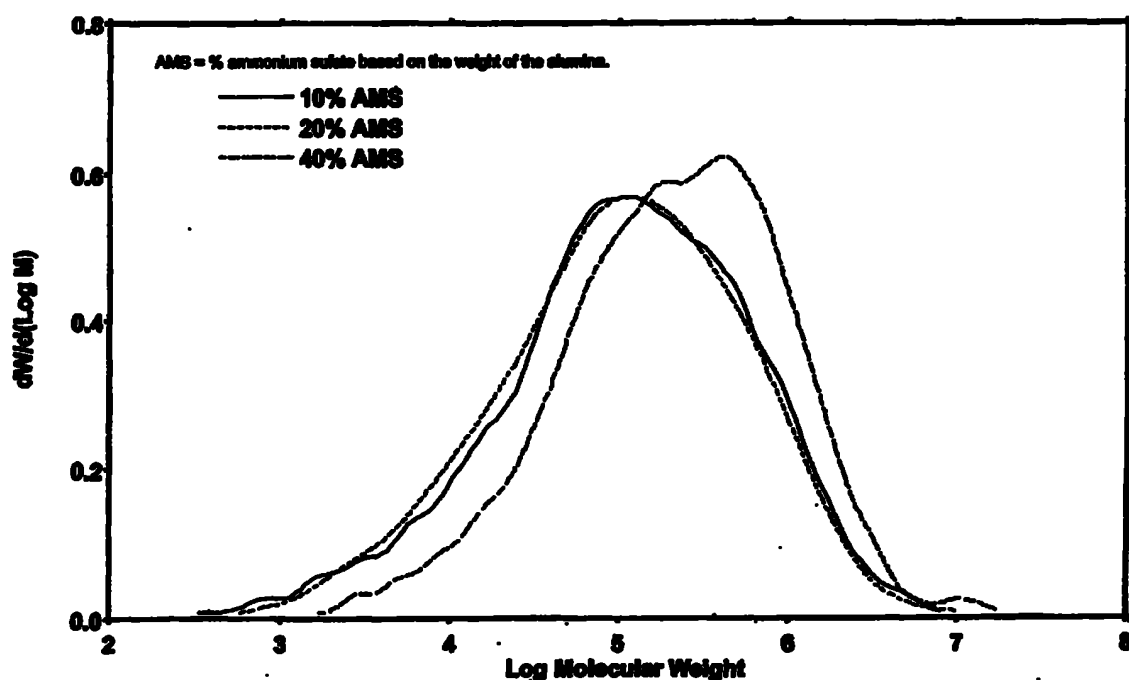


Figure 5

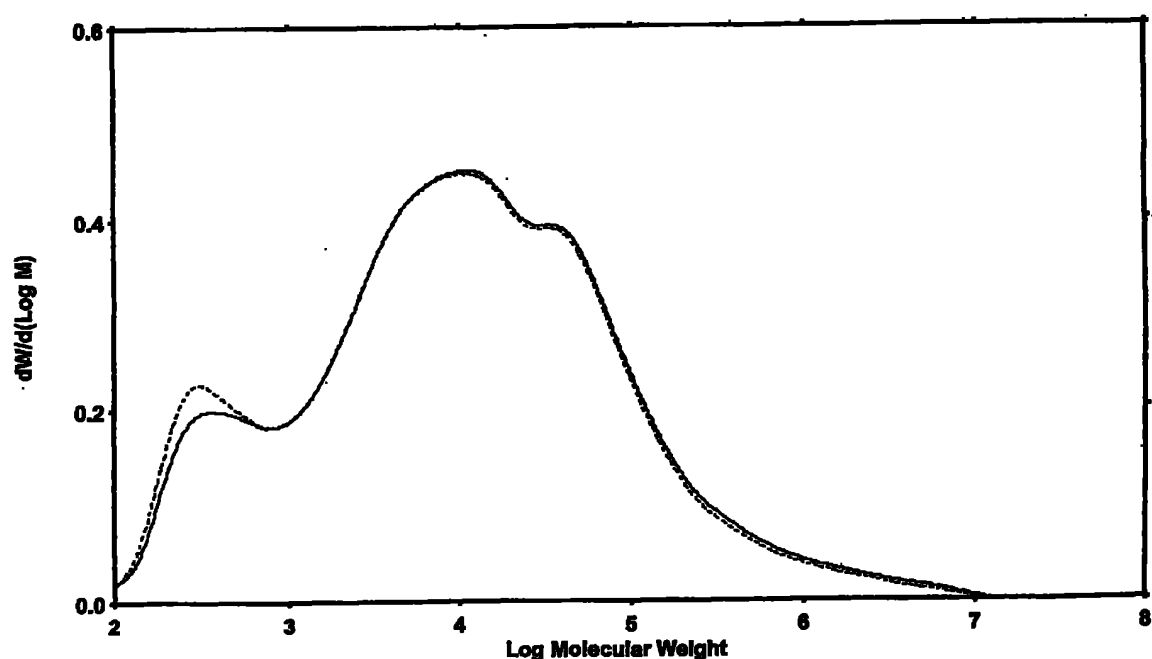


Figure 6

~~1~~

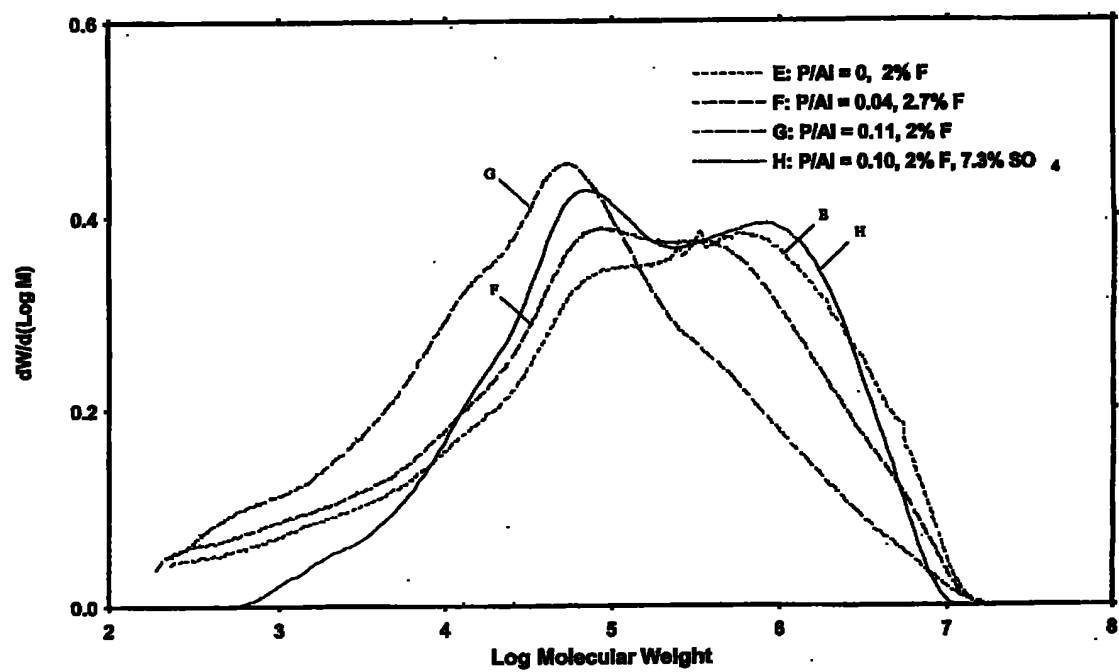


Figure 7

25

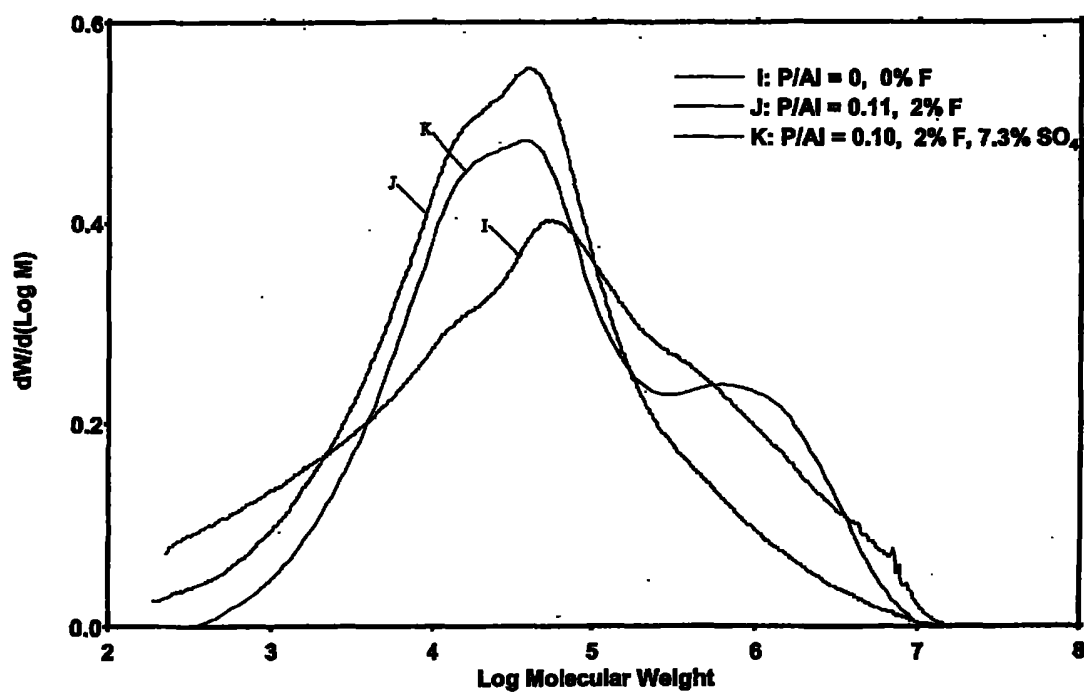


Figure 8

✕

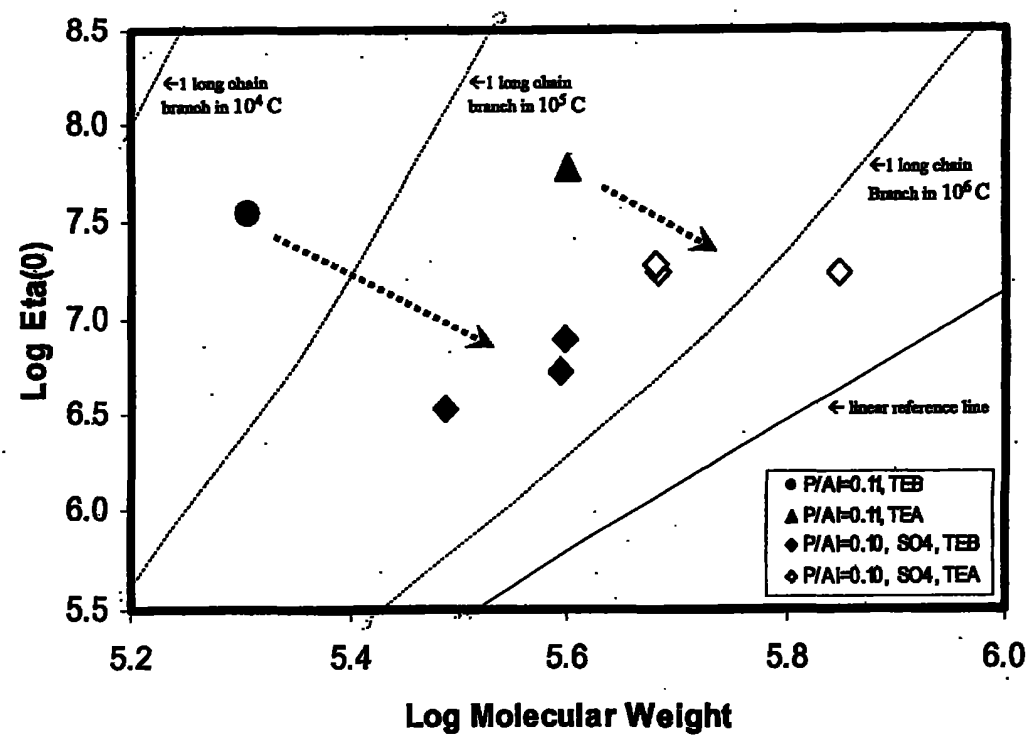


Figure 9

MÉTODO PARA PREPARAR CATALIZADORES DE ACTIVOS DE
CROMO/ALÚMINA POR VÍA DEL TRATAMIENTO CON SULFATO Y
POLÍMEROS PRODUCIDOS UTILIZANDO LOS CATALIZADORES DE
CROMO/ALÚMINA

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS.

Esta solicitud reivindica prioridad de la Solicitud de Patente U.S. Serie No. 10/829,850 titulada "Métodos para preparar Catalizadores Activos de Cromo/Alúmina por Vía del Tratamiento con Sulfato" y la solicitud de Patente U.S. Serie No. 10/829,844 titulada "Polímeros que Tienen Bajos Niveles de Ramificación de Cadena Larga y Métodos para Hacer los Mismos", los cuales se presentaron en Abril 22, 2004 y se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona de manera general con catalizadores para polimerizar olefinas, y más particularmente con métodos para preparar catalizadores activos al tratar un catalizador basado en cromo que tiene un soporte de alúmina con sulfato. La presente invención se

relaciona además de manera general con polímeros y más particularmente con polímeros que tienen relativamente bajos niveles de ramificación de cadena larga y métodos para hacer los mismos utilizando catalizadores basados en cromo tratados con sulfato que tienen soportes de alúmina.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los catalizadores de óxido de cromo soportados son comúnmente empleados para preparar poliolefinas que tienen características deseables. Varios soportes para catalizadores de óxido de cromo se han descrito en la técnica. El soporte particular utilizado para el óxido de cromo afecta fuertemente las propiedades del polímero que se está formando. Los soportes de sílica han sido utilizados principalmente debido a su capacidad a formar catalizadores de polimerización altamente activos. Sin embargo, los soportes de sílica no suministran la producción de polímeros de alto peso molecular cuando se forma cromo hexavalente durante la activación del catalizador, lo que ocurre a menudo. Los soportes de fosfato de aluminio son similares a los soportes de sílica por que ellos forman catalizadores altamente activos. Sin embargo como los soportes de sílica, ellos no tienen la

25

capacidad de producir polímeros de alto peso molecular. Además, los polímeros producidos utilizando los soportes de fosfato de aluminio tienden a contener relativamente altas cantidades de ramificación de cadena larga, que no es siempre una propiedad deseable durante el procesamiento de los polímeros. Por lo tanto existe necesidad de desarrollar un método para producir poliolefinas que tengan menos ramificación de cadena y pesos moleculares mayores.

Aunque la posibilidad de utilizar soportes de alúmina para catalizadores de óxido de cromo se han descrito en la técnica, tales soportes típicamente no se utilizan. Los soportes de alúmina deseablemente tienen áreas de superficie relativamente altas y son muy porosos; sin embargo, los catalizadores de óxido de cromo soportados por alúmina no son suficientemente activos por ser considerados comercialmente viables. La actividad de tales catalizadores se puede mejorar al agregar fluoruro al soporte de alúmina. Se cree que el fluoruro reemplaza los grupos hidróxido superficial, que se cree que interfieren con la polimerización. Desafortunadamente, la adicción de demasiado fluor tiende a sinterizar la alúmina, dando como resultado la desactivación de los catalizadores. Por lo tanto existe necesidad de desarrollar un método para

-3

incrementar la actividad de los catalizadores de cromo soportados por alúmina sin estar preocupados de que la alúmina se pudiera sinterizar.

RESUMEN DE LA INVENCION

De acuerdo a una modalidad, los métodos para preparar un catalizador de polimerización incluyen poner en contacto un soporte que comprende alúmina con un agente sulfatante y con cromo. En una modalidad, en la cual el cromo se suministra de un compuesto de cromo tal como óxido de cromo, el soporte se puede calcinar para activar el catalizador después de cargar el agente sulfatante y el cromo sobre el soporte. Alternativamente, el agente sulfatante se puede cargar sobre el soporte aunque calcinándolo. En otra modalidad en la cual se suministra cromo de un compuesto de organocromo, el soporte se puede calcinar después de ponerlo en contacto con el agente sulfatante y antes de ponerlo en contacto con el compuesto de organocromo.

En una modalidad, las composiciones de catalizador para las olefinas de polimerización comprenden cromo y soporte de alúmina tratado con sulfato. Las composiciones de

catalizado tienen una actividad para la polimerización de etileno que es al menos 25% mayor que una actividad del mismo catalizador sin sulfato. Además, ellos tienen un área de superficie mayor de 100 m²/g y un volumen de poro mayor de 0.8 cc/g. Como un aspecto de la presente invención, una resina hecha utilizando un catalizador como se describió aquí también es ventajosamente suministrada.

Los métodos para producir un polímero incluyen poner en contacto al menos una olefina con un catalizador preparado al poner en contacto un soporte que comprende alúmina con un agente sulfatante y con cromo. Las composiciones de polímero producidas de esta manera pueden exhibir relativamente bajos niveles de ramificación de cadena larga. Tales bajos niveles de ramificación de cadena larga son indicados por valores altos de peso molecular (m_w) de promedio de peso combinado con unos valores bajos de viscosidad de corte cero (E_0) de los polímeros. En una modalidad, las composiciones de polímero con valores de índice de polidispersidad (es decir M_w/M_n) en el rango de 6 a 15 tienen valores M_w mayores de 300,000 g/mol y valores E_0 menores de 1×10^6 Pa.s. Los niveles bajos de ramificación de cadena larga también son indicados por los anchos reológicos estrechos combinados con los valores M_w altos de

EJ

las composiciones de polímero. En una modalidad, las composiciones de polímero tienen anchos reológicos mayores de 0.25. Los valores M_w altos combinados con los bajos tipos de relajación de los polímeros indican además la baja ramificación de cadena en los polímeros. En una modalidad, las composiciones de polímero tienen tiempos de relajación de menos de 10 segundos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 describe una gráfica que ilustra la actividad de los catalizadores de cromo/alúmina tratados con sulfato como una función de la cantidad de sulfato de alúmina agregada al catalizador.

La Figura 2 describe las distribuciones de peso molecular de las resinas de polietileno formadas utilizando un catalizador de cromo/alúmina tratado con sulfato.

La Figura 3 describe las distribuciones de peso molecular de las resinas de polietileno formadas utilizando catalizadores de cromo/alúmina tratadas con sulfato y no tratadas con sulfato.

La Figura 4 describe una gráfica Arnett que muestra la linealidad de las resinas de polietileno formadas utilizando catalizadores de plomo/alúmina tratadas con sulfato y no tratadas con sulfato.

La Figura 5 describe las distribuciones de peso molecular de las resinas de polietileno formadas utilizando catalizadores de cromo/alúmina tratadas con diferentes cantidades de sulfato de amonio.

La Figura 6 describe las distribuciones de peso molecular de las resinas de polietileno formadas utilizando catalizadores de organocromo/alúmina con sulfato.

La Figura 7 y 8 describen las distribuciones de peso molecular de resinas de polietileno formadas utilizando catalizadores de cromo/alúmina algunas de las cuales fueron tratadas con cantidades variantes de fosfato, fluoruro y sulfato.

La Figura 9 describe una grafica Arnett de distribuciones de peso molecular de resinas de polietileno formadas utilizando catalizadores de cromo/alúmina fosfato tratado con sulfato y no tratado con sulfato.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Un catalizador basado en cromo que tiene un soporte de alúmina (Al_2O_3) se puede tratar con sulfato (es decir aniones de sulfato) para mejorar la actividad del catalizador, haciendo su uso en la producción de polímeros comercialmente viable. El soporte de alúmina comprende primariamente alúmina. En particular, la cantidad de alúmina presente en el soporte es al menos 50% en peso del soporte total. El soporte de alúmina se puede hacer utilizando métodos conocidos en el arte. Ejemplos de tales métodos incluyen hacer reaccionar aluminato de sodio, el cual es básico, con sulfato de aluminio el cual es ácido, neutralizando una sal de aluminio con una base tal como amonio o hidróxido de amonio, desarrollando hidrólisis de llama y un compuesto de aluminio; o desarrollando hidrólisis de una solución orgánica de un compuesto de aluminio mediante, por ejemplo, agregar agua a una solución de alcohol de isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$). Ejemplos de fuentes de alúmina incluyen una forma

25

cristalina y una forma hidratada de alúmina. Ejemplos más específicos incluyen hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bohemita (AlOOH) y gama alúmina (Al_2O_3). El soporte de alúmina también puede contener cantidades menores de otros materiales que se pueden agregar por varias razones, tal como fluoruro, fosfato, sílica, magnesia, boria o titania. Estos materiales se pueden agregar en la forma de congelación o mediante tratamiento de superficie. Opcionalmente, el soporte de alúmina se puede calcinar antes de cualquier tratamiento al, por ejemplo, calentar en aire a una temperatura en el rango de 300°C a 900°C o de 500°C a 800°C.

En una primera modalidad, el cromo y el sulfato se pueden cargar sobre el soporte de alúmina antes de someter el soporte a una etapa de calcinación final para activar el catalizador. En este caso, el cromo se puede cargar antes del sulfato, después del sulfato, o concurrentemente con el sulfato. El soporte también se puede someter a una etapa de calcinación inicial para deshidratarlo antes que un tratamiento adicional con sulfato y cromo. Esta etapa convierte las formas hidratadas de los precursores de alúmina, tales como $\text{Al}(\text{OH})_3$ y AlOOH , a formas menos hidratadas. La etapa de calcinación inicial se puede lograr

al calentar el soporte en una atmósfera oxidante, reductora o inerte, que se puede secar o puede contener cantidades sustanciales de humedad. Tal deshidratación inicial se puede llevar a cabo a una temperatura que varía desde 150°C a 900°C; alternativamente, de 200°C a 800°C; o alternativamente, de 300°C a 700°C. La etapa de deshidratación puede durar durante una duración desde unos pocos minutos a 24 horas. Después de la etapa de deshidratación inicial, al soporte le puede ser dado un tratamiento con sulfato y cromo, seguido por la calcinación final o etapa de activación.

Alternativamente, el sulfato se puede cargar sobre el soporte de alúmina durante la etapa de calcinación y después de cargar el cromo. El cromo se puede cargar sobre el soporte utilizando impregnación de humedad incipiente con una solución en la cual el compuesto de cromo se disuelve. El compuesto de cromo puede ser uno o más compuestos adecuados para la conversión al estado hexavalente del cromo. Ejemplos de compuestos de cromo adecuados incluyen cromato de butilo terciario en un hidrocarburo líquido, trióxido de cromo en agua, acetato de cromo en agua, nitrato de cromo en alcohol, o combinaciones de estos. El cromo se agrega en una cantidad

26

suficiente para asegurar que el catalizador final contiene el nivel deseado de cromo.

El sulfato se puede cargar sobre un soporte al ponerlo en contacto con un agente sulfatante. Como se utiliza aquí, "agente sulfatante" se define como un material capaz de suministrar un ión sulfato a un soporte de alúmina, en donde el agente sulfatante puede estar en la forma de una solución, un gas, o combinaciones de estas. Cuando el agente sulfatante está en una solución, este se puede suministrar al soporte por vía de impregnación húmeda incipiente. Cuando el agente sulfatante es un gas tal como CO_2 , este se puede introducir a un recipiente en el cual el soporte se ubica durante la calcinación del soporte. Ejemplos de agentes sulfatantes incluyen gas SO_3 ; H_2SO_4 en agua o un líquido orgánico tal como alcohol; soluciones acuosas que comprenden al menos uno de los siguientes compuestos: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , ZnSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, ZrOSOS_4 , TiOSO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, NaHSO_4 , $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$, CaSO_4 y $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, y combinaciones de estos. Los materiales que contienen azufre que son capaces de oxidación adicional a sulfato durante la etapa de calcinación y también pueden servir como el agente sulfatante. Ejemplo de tales materiales que contienen azufre incluyen sales de sulfito,

15

ácido sulfuroso, sulfuros orgánicos, sulfóxidos y SO_2 . Ejemplos adicionales de agentes sulfatantes incluyen haluros de sulfuro tales como cloruro de tionilo y cloruro de sulfurilo.

En una segunda modalidad en la cual el compuesto de cromo es un compuesto de organocromo, el sulfato se carga sobre el soporte de alúmina antes de desarrollar una etapa de calcinación para activar el soporte, seguido al tratar el soporte de manera anhidra con el compuesto de organocromo. Ninguna calcinación adicional del compuesto de organocromo se requiere para activar el catalizador. Ejemplos de compuesto de organocromo adecuados incluyen compuestos cerovalentes tales como complejos de cromo unidos a Pi , por Ejemplo, dicumeno cromo y dibenzeno cromo. Los complejos de cromo unidos a pi se describen en la Patente U.S.No. 3,976,632, que se incorpora como referencia aquí en su totalidad. Otros ejemplos incluyen compuestos de organocromo divalente y trivalente tal como cromoceno (bis(ciclopentadienil)cromo (II)), y derivados sustituidos de estos en los cuales los anillos ciclopentadienilo contienen uno o más sustituyentes, dialil y tialil cromo, bis(2,4 dimetil pentdienilo) cromo y los compuestos de amidocromo. Ejemplos adicionales de compuestos de

15

organocromo se pueden encontrar en la Patente U.S. No. 4,806,513, 4,690,990, 4,803,253, y 5,200,379, que se incorporan aquí como referencia en su totalidad.

En las dos modalidades descritas anteriormente, la etapa de calcinación para activar el catalizador se desarrolla al calentarlo en una atmósfera oxidante, por ejemplo, en la presencia de oxígeno (O_2), a una temperatura en el rango de 200°C a 1,000°, alternativamente, de 300°C a 800°C, o alternativamente, de 400°C a 700°C. El tratamiento de calcinación también puede involucrar reducción u otras etapas, tales como el tratamiento con monóxido de carbono, hidrógeno, o agentes de haluro. En la primer modalidad, al menos una porción del compuesto de cromo se convierte en el estado hexavalente como resultado de ser calcinado. Una porción sustancial del sulfato permanece sobre el soporte durante la etapa de calcinación en ambas modalidades, dando como resultado el incremento de la actividad del catalizador basado en cromo. Sin pretender estar limitada por la teoría, se cree que el sulfato se une con el aluminio y reemplaza los grupos hidróxido en la superficie del soporte que impide la actividad del catalizador. El sulfato también suministra mayor acidez a los sitios de cromo activo. Además la introducción del sulfato al soporte

5

origina poca o ninguna síntesis de la alúmina de tal forma que su área de superficie relativamente alta y porosidad solamente declinarán en pequeñas cantidades.

El catalizador activado formado en dos modalidades descritas anteriormente opcionalmente se puede reducir. En una modalidad, el soporte se reduce al calentarlo en la presencia de monóxido de carbono, a una temperatura en el rango de desde 100°C a 900°C; alternativamente, de 200°C a 500°C; o alternativamente de 300°C a 400°C.

Las composiciones de catalizador para polimerizar olefinas se puede formar de la manera descrita anteriormente. Tales composiciones de catalizador pueden incluir sulfato de cromo y aluminio sobre un soporte de alúmina. El cromo está presente en tales composiciones de catalizador en una cantidad desde 0.01% a 10%, alternativamente, desde 0.1% a 10%; alternativamente, de 0.5% a 5%; o alternativamente de 0.8% a 3%, todos los porcentajes siendo en peso total de la composición de catalizador final. El sulfato está presente en una cantidad desde 1% a 50%, alternativamente, desde 5% a 40%; o alternativamente, desde 10% a 30%, siendo todos los porcentajes en peso total de la composición de catalizador final. En una modalidad una composición de

2

catalizador forma la cual tiene una actividad de al menos 25% mayor que la actividad de la misma composición catalizadora (con base en el peso de soporte de alúmina) sin tratamiento de sulfato, donde las composiciones de catalizador son corridas bajo condiciones de control para polimerizar olefinas. En otra modalidad, la composición de catalizador tiene una actividad demás del 25%, alternativamente más del 50%; alternativamente, más del 100%, mayor que la actividad de la misma composición catalizadora sin tratamiento de sulfato, También, en una modalidad, la composición de catalizador tiene un área de superficie mayor que 50 m²/g; alternativamente mayor de 100 m²/g; o alternativamente, mayor de 200 m²/g. Además, en una modalidad, la composición de catalizador tiene un volumen de poro mayor de 0.5 cc; alternativamente, mayor de 0.8 cc; o alternativamente, mayor de 1 cc.

Como un aspecto de la presente invención, una resina hecha utilizando un catalizador como se describió aquí se suministra de manera ventajosa. El catalizador se puede hacer de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos aquí.

5

La composición de polímero se puede formar al polimerizar al menos un monómero en la presencia del catalizador basado en cromo tratado o el sulfato anterior que tiene un soporte de alúmina. Ejemplos de monómero adecuados incluyen mono-olefinas que contienen 2 a 8 átomos de carbono por molécula tal como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, y 1-octeno. El catalizador basado en cromo es particularmente adecuado, para producir homopolímeros de polietileno y copolímeros de etileno y mono-olefinas que contienen de 3 a 8 átomos de carbono por moléculas. Cualquier reactor de polimerización conocido en la técnica que es capaz de polimerizar los monómeros de olefina para producir los homopolímeros o copolímeros descritos aquí también se puede utilizar. Tales reacciones pueden comprender reactores de emulsión, reactores de fase de gas, reactores de solución o cualquier combinación de éstos. Los reactores de fase de gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores tubulares. Los reactores de suspensión también pueden comprender circuitos verticales y circuitos horizontales. Los reactores de solución pueden comprender tanques agitados por reactores de autoclave. Tales reactores se pueden combinar en sistemas de reactor múltiples operados en paralelo o en serie. El catalizador también se puede utilizar para producir polímeros de

20

etileno en un proceso de formación de partícula como se describió en las Patentes U.S. No. 3,624,063, 5,565,175, y 6,239,235, que se incorporan aquí como referencia en su totalidad. Si se desea, el hidrógeno (H_2) se puede introducir en la zona de reacción para reducir el peso molecular del polímero formado. La cantidad de catalizador presente en la zona de reacción puede variar desde 0.001% a 1% en peso de todos los materiales en la zona de reacción.

En una modalidad, se emplea un proceso de polimerización de emulsión en el cual el catalizador se suspende en un medio orgánico inerte y se agita para mantenerlo en suspensión a lo largo del proceso de polimerización. El medio orgánico puede, por ejemplo, ser una parafina, cicloparafina, o un aromático. Para la producción de los polímeros de etileno., el proceso de polimerización de emulsión se puede llevar a cabo en una zona de reacción a una temperatura de 50°C a 110°C y a una presión en el rango de 100 psia a 700 psia o mayor. Al menos un monómero se coloca en la fase líquida en la emulsión en la cual el catalizador está suspendido, suministrando así contacto entre el monómero y el catalizador. La actividad y la productividad del catalizador son relativamente altas. Como se utiliza aquí, la actividad se refiere a los gramos de polímero producido

45

por gramos de catalizador sólido cargado por hora, y la productividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado.

En una modalidad, el monómero también se puede poner en contacto con el catalizador además del catalizador basado en cromo. El cocatalizador se puede poner en contacto con el catalizador bien sea antes o después de la entrada en la zona de reacción. Por ejemplo, el catalizador y el cocatalizador pueden cada uno ser alimentados independientemente a un recipiente de mezcla delante de los reactor cuando a ellos se les permite contactarse el uno con el otro en un solvente de hidrocarburo durante un periodo de 1 minuto a 10 horas a temperaturas que varían de -20°C a 100°C. Después de esta duración, el catalizador de contacto y el cocatalizador son ambos alimentados a la zona de reacción. En razón a que cada corriente de alimentación se puede medir y controlar independientemente, pre-contactar el catalizador y el cocatalizador suministra un método para controlar continuamente la composición del catalizador y de esta manera las propiedades del polímero producido. Alternativamente, algunos o todos los catalizadores y cocatalizadores se pueden alimentar directamente a la zona de reacción donde ellos entran en

contacto uno con el otro la primer vea en la presencia del monómero. Ejemplos de cocatalizadores adecuados incluyen compuestos de organoaluminio compuestos tales como trietilaluminio, organoboro tal como trietilboro, tri-n-butilborano, y tripropilborano, y combinaciones de estos. Otros compuestos de organoaluminio adecuados incluyen alquilos de aluminio tales como los compuestos R_3^4Al , R_2^4AlX , y R^4AlX_2 donde R^4 es un radical hidrocarbilo con 1 a 12 átomos de carbono y X es un halógeno tal como cloro. El cocatalizador puede, por ejemplo, ser cloruro de trietanolaluminio o cloruro de trietilaluminio. Otros compuestos de organoboro adecuados incluyen compuestos de trialquilboro, particularmente aquellos que tienen grupos alquilo de 1 a 2 átomos de carbono o e 2 a 5 átomos de carbono, compuestos de triaril boro tal como trifenilborano, alcóxidos y alquil boro tal como $B(C_2H_5)_2OC_2H_5$ y compuestos de alquil boro halogenados tales como $BC_2H_2Cl_2$. Los alquilos de litio, magnesio, zinc, y otros metales y organohidrosilanos se pueden utilizar como un cocatalizador. El cocatalizador se puede pre-mezclar con el catalizador, o alternativamente este se puede introducir en la zona de reacción como una corriente separada. La cantidad del cocatalizador presente en la zona de reacción puede estar en el rango de desde 0.2 a 25 o de 0.2 a 10

partes por millón en peso con base en el peso del solvente o diluyente en los sistemas que emplean tal solvente o diluyente. Cuando no se utiliza solvente o diluyente, el catalizador se puede impregnar con el cocatalizador en una cantidad que suministra un catalizador a una proporción en mole de cromo en el rango de desde 01:1 a 100:1; alternativamente, desde 0.5:1 a 50:1, o alternativamente desde 1:1 a 10:1.

En otra modalidad, el monómero se puede poner en contacto con otro catalizador simultáneamente con el catalizador basado en cromo sulfatado y el cocatalizador si se utiliza uno. Por ejemplo, el catalizador basado en cromo sulfatado se puede utilizar en conjunto con un catalizador Ziegler-Natta para producir un polímero bimodal en un reactor simple que utiliza un conjunto de condiciones de polimerización. El catalizador Ziegler-Natta adecuado se describe en la Patente U.S. No. 5,275,992, 5,237,025, 5,244,990, 5,179,178, 4,855,271, 5,179,178, 5,275,992, y 4,607,019, cada uno de los cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad. El catalizador de cromo/alúmina sulfatado también se puede utilizar con otro catalizador basado en cromo tal como el catalizador de cromo/sílica. Un polímero bimodal tiene distribuciones en peso molecular

relativamente alto y bajo y exhibe así propiedades físicas características de ambos tales como resistencia a la tensión de cuarteamiento y buena procesabilidad.

Los polímeros tales como los homopolímeros de polietileno y los copolímeros de etileno con otras mono-olefinas se pueden producir de la manera descrita anteriormente por tener propiedades únicas. Por ejemplo, los polímeros exhiben niveles relativamente bajos de ramificación de cadena larga. Tales niveles bajos de ramificación de cadena larga son indicados por anchos reológicos estrechos combinados con valores M_w altos de los polímeros. Los anchos reológicos se refieren al ancho de la región de transición entre la proporción de corte tipo Newtoniano y ley de potencia para un polímero o la dependencia de frecuencia de la viscosidad del polímero. El ancho reológico es una función de la distribución del tiempo de relajación de una resina de polímero, la cual a su vez es una función de la estructura molecular de la resina o de la arquitectura molecular de la resina. Asumiendo la regla de Cox-Merz, el ancho reológico se puede calcular al ajustar las curvas de flujo generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica lineal-viscoelástica con un

modelo Carreau-Yasuda (CY) modificado, el cual se representa mediante la siguiente ecuación:

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

Donde

B = Viscosidad (Pa·s)

γ = Proporción de corte (1/s)

a = parámetro de ancho reológico

T_t = Tiempo de relajación (s) [redescribe la localización en el tiempo de la región de transición]

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

n = constante de la ley de potencia [define la pendiente final de la región de proporción de corte alto]

Para facilitar el ajuste del modelo, se mantiene constante la ley de potencia a un valor constante. Los detalles del significado de la interpretación del modelo CY y los parámetros derivados se pueden encontrar en: C. A. Hieber and H. H. Chiang, *Rheol, Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber and Chiang, *Polym, Eng. Sci*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2nd Edition, John

Wiley & Sons (1987), cada uno de los cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad. En particular, los polímeros tienen valores de parámetro "a" altos mayores de 0.25; alternativamente mayores de 0.30; o alternativamente mayores de 0.35. Indicando la estrechabilidad de los anchos reológicos. Los polímeros exhiben un ancho reológico estrecho aun cuando los polímeros tienen unos valores bajos de índice de fusión de carga alta (HLMI). El HLMI representa la tasa de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0.0825 pulgadas de diámetro cuando se somete a un fuerza de 21,600 gramos a 190°C: Los valores HLMI se determinan de acuerdo con la condición de la ASTM D1238. Los polímeros tienen valores HLMI de menos de 5 g/10 min; alternativamente, menos de 3 g/10 min; o alternativamente, menos de 2 g/10 min.

Los bajos niveles de ramificación de cadena larga de los polímeros también son indicados por los altos valores de peso molecular de peso promedio (M_w) combinados con los valores bajos de viscosidad de corte cero (E_0) de los polímeros. En particular, los polímeros tienen M_w mayor de 300,000 gramos/mol (g/mol); alternativamente, mayores de 400,000 g/mol; o alternativamente mayor de 500,000 g/mol. También, ellos tienen valores E_0 de menos de 5×10^6 Pa·s, de

menos de 1×10^6 Pa·s o menos de 5×10^5 Pa·s. Los valores M_w altos combinados con unos tiempos de relajación bajos (T_λ) de los polímeros indican adicionalmente la baja ramificación de cadena de los polímeros. En particular los polímeros tienen tiempos de relajación de menos de 10 segundos, alternativamente menos de 7 segundos; o alternativamente, menos de 5 segundos. Los polímeros tienen adicionalmente altos valores delta. El Tan delta es la proporción al modulo elástico debido a una frecuencia particular sobre un discómetro oscilante como se describió anteriormente. En particular, los polímeros tienen valores delta medidos a 0.1 radianes/segundo (proporciones de corte muy bajo), mayores de 1.5; alternativamente mayores de 1.7; o alternativamente, mayores de 1.9 cuando el M_w está por encima de 300,000 g/mol.

Además, las resinas de polietileno producidas utilizando los catalizadores de cromo/alúmina tratada con sulfato son únicas en sus distribuciones de peso molecular. La distribución de peso molecular (MWD) se puede describir mediante un parámetro conocido como índice de polidispersidad (PDI), que indica el ancho de la distribución de peso molecular y es equivalente al peso molecular promedio de peso de un polímero dividido por el

peso molecular promedio de peso del polímero. (es decir M_w/M_n). En particular, las resinas de polietileno tienen valores PDI mayores de 4, alternativamente, mayores de 6; alternativamente, mayores de 8; o alternativamente, mayores de 10. Sorprendentemente, los valores PDI de tales resinas de polietileno también son a menudo de menos de 20; alternativamente, de menos de 17, alternativamente de menos de 15; o alternativamente, aún menos de 12. En una modalidad las resinas de polietileno tienen valores PDI en el rango de 6 a 15. Además, las proporciones M_z (peso molecular promedio z)/ M_w de las composiciones de polímero son de menos de 10; alternativamente, menos de 6; o alternativamente, menos de 5 y así indican una cola relativamente alta en el MWD.

A lo largo de la especificación, los pesos moleculares y la distribución de peso molecular se obtienen utilizando cromatografía de permeación de gel (GPC). El GPC se desarrolla utilizando un cromatógrafo de permeación de gel Waters 150 CV con triclorobenzeno (TCB) como el solvente, con una proporción de flujo de un mililitro/minuto a una temperatura de 140°C. 2,6-Di-t-butil-4-metilfenol (BHT) a una concentración de 1.0 gramos por litro s utiliza en un estabilizador en el TCB. Un volumen de inyección de 220

litros se utiliza con una concentración de polímero nominal de 0.3 gramo/litro a temperatura ambiente, La disolución de la muestra el TCB estabilizado se lleva a cabo al calentar a 160-170°C durante 20 horas con agitación suave ocasional. El cromatógrafo de permeación de gel incluye dos columnas Waters HT-6E (7.8 mm x 300 mm). Las columnas se calibran con un estándar de polietileno lineal amplio (Chevron Phillips Chemical Company Marlex® BHB 5003) para lo cual se ha determinado el peso molecular.

Las resinas de polímero que tienen las propiedades previamente descritas se pueden conformar en artículos de elaboración o artículos de uso final y utilizan técnicas conocidas en el arte tales como la extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, entorchamiento de fibra, termoformado, y moldeado. Por ejemplo, una resina de polímero se puede extruir en una lámina, que es luego termoformada en un artículo de uso final tal como un recipiente, una copa, una bandeja, una estiba, un juguete un componente u otro producto. Ejemplos de otros artículos de uso final en las cuales se pueden conformar las resinas de polímero incluyen tubos, películas, botellas, fibras, y así sucesivamente. Los artículos de uso final adicionales serían evidentes para aquellos expertos en la técnica.

EJEMPLOS

La invención ha sido descrita de manera general, se dan los siguientes ejemplos como modalidades particulares de la invención y para demostrar en la práctica y ventaja de éstos. Se entiende que los ejemplos son dados por vía de ilustración y no pretenden limitar la especificación a las reivindicaciones que siguen de ningunas manera.

EJEMPLO 1

El siguiente procedimiento se repitió 3 veces para formar 3 diferentes muestras de catalizador (muestra 1, 2 y 3). Un soporte de alúmina (alúmina "A") comprada de W.R. Grace Company se calcinó en nitrógeno a 600°C en preparación para su uso como soporte de catalizador. El soporte tenía un área de superficie de 280 m²/g y un volumen de poro de 1.5 cc/g. El soporte de alúmina se impregnó con varias cantidades de sulfato de amonio de solución acuosa como se muestra en la Tabla 1 de adelante, seguido al secar el soporte en un horno de vacío a 100°C durante 10 horas. El soporte fue entonces impregnado con solución metabólica de Cr(NO₃), para incorporar el cromo allí, seguido al secarlo

en un horno de vacío a 100°C durante 10 horas. El precursor de catalizador resultante fue activado luego mediante calcinación en aire seco durante 3 horas a 600°C.

La Tabla 1 muestra varias propiedades físicas de la muestra de catalizador activada y las composiciones de las muestras de catalizador. La Tabla 1 suministra además el porcentaje en peso de sulfato agregado a cada soporte de alúmina y el porcentaje en peso del sulfato de hecho encontrado mediante análisis de fluorescencia con rayos X en cada muestra de catalizador después de la etapa de calcinación, todos los porcentajes en peso son en peso total del catalizador. Con base en los resultados descritos en la Tabla 1, toda o una porción sustancial del sulfato agregado al soporte se retuvo sobre el catalizador durante la calcinación. Para las muestras 1 y 2, la cantidad de sulfato medido después de calcinar fue ligeramente mayor que la cantidad presente de sulfato agregado. Esta cantidad adicional de sulfato se puede explicar mediante la observancia de que la alúmina base contenía inicialmente 1.7% de residuo de sulfato como Na_2SO_4 en peso del soporte como resultado de su preparación. También se observó que el peso de soporte de alúmina se incrementó significativamente debido a la adsorción del sulfato. Sin embargo, agregar sulfato al

2

soporte no contribuye al área de superficie adicional del soporte. Un "Instrumento de de Distribución de Tamaño de Poro de Nitrógeno Quantachrome Autosorb-6" se utilizó para determinar el área de superficie y el volumen de poro de los soportes. Este instrumento se adquirió de Quantachrome Corporation de Syosset, N.Y.

El área de superficie medida y el volumen de poro, expresado por gramo del catalizador terminado, también se muestra en la Tabla 1. Además, el área de superficie medida y el volumen de poro fueron corregidos para el peso adicional del sulfato como se muestra en la Tabla 1 y también se expresa en la Tabla 1 por gramo del soporte de alúmina original. En vista de estos valores corregidos, se incrementa el área de superficie y el volumen de poro que no declina significativamente en la medida en que la cantidad del sulfato se agrega. A diferencia, ellos permanecieron sorprendentemente igual.

Tabla 1							
Muestra de catalizador	Cantidad de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Agregado, gramos/100 g de Al_2O_3	Cantidad de SO_4 agregado, Peso %	Cantidad SO_4 Medido peso %	Volumen de Poro medido cc/g	Área de superficie medida m^2/g	Área de superficie corregida m^2/g	Vo de c
Alúmina	0	0	1.7	1.45	300	300	:

17

A							
1	10	6.78	8.7	1.356	195.5	214	:
2	20	12.70	14.28	1.296	285.2	333	:
3	40	22.54	19.35	1.173	164.5	204	:

EJEMPLO 2

Las muestras de catalizador (muestras 4-9) se prepararon de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1 con diferentes cantidades de sulfato excepto que la muestra de catalizador 4 no contenía sulfato. La cantidad de sulfato agregada a cada muestra de catalizador y el porcentaje en peso de cromo hexavalente (Cr VI) contenida en cada muestra por el peso total de la muestra se muestra en la Tabla 2 adelante.

Un procedimiento de polimerización utilizando cada muestra de catalizador se hizo en un reactor de acero de 2.2 litros equipado con un agitador marino que rota a 400 rpm. Una cubierta de acero que contenía metanol hirviendo con una conexión a un condensador de acero circundaba al reactor. El punto e ebullición del metanol se controló al variar la presión de nitrógeno aplicada al condensador y a la cubierta, lo que permite el control de temperatura preciso a la mitad de los grados centígrados, con la ayuda de

27

instrumentos de control electrónicos. Una cantidad pequeña (0.04 a 0.10 gramos) de la muestra de catalizador se cargó primero bajo nitrógeno al reactor de secado. Luego se cargaron 1.2 litros de isobutano líquido al reactor, y el reactor se calentó a 95°C. Se agregó cocatalizador de trietilboro (TEB) en una solución de heptano a mitad de camino durante la adición de isobutano. La cantidad del cocatalizador TEB agregado fue igual a 8 ppm del diluyente de isobutano en peso. Finalmente, se agregó etileno al reactor para igualar una porción fija de 550 psig (3742 kPa), que fue mantenida durante el experimento. La agitación se le permitió controlar durante 1 hora, y la actividad se anotó al registrar el flujo de etileno hacia el reactor para mantener la presión ajustada.

Después del tiempo permitido, se detuvo el flujo de etileno y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recuperar un polvo de polímero granular. En todos los casos el reactor se limpió sin indicación de ningún incrustamiento de pared, recubrimiento u otras formas de suciedad. El polvo del polímero fue entonces removido y pesado. La actividad se especificó como gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado por hora.

52

Los resultados de estos procedimientos de polimerización se muestran en la Tabla 2 adelante. El HLMI de la resina de polímero recubierta de cada procedimiento se determinó de acuerdo con el ASTM D1238. Todos los polímeros tuvieron un HLMI de cero. Para compensar la ganancia de peso de sulfato, la actividad se corrigió y así se expreso como gramos de polímero producido como gramo del soporte de alúmina original por hora. En la mayoría de los casos, agregar sulfato al catalizador incrementó la actividad del catalizador. La actividad de estos catalizadores se grafica contra la carga de sulfato en la Figura 1.

Tabla 2						
Procedimiento No	Muestra De Catalizador No	Cantidad de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Agregado, gramos por 100 g Al_2O_3	Cantidad de Cr VI % en peso	Catalizador Cargado, g	Polímero Producido, g	Tiempo de Procedimiento min
1	4	0		0.0303	48	30
2	5	5		0.058	119	31
3	6	10	0.3286	0.0458	141	35
4	6	10	0.3286	0.044	131	34
5	6	10	0.3286	0.0458	141	35
6	6	10	0.3286	0.044	131	34
7	7	20		0.0605	142	30
8	7	20	0.2295	0.0533	158	30
9	7	20		0.0605	142	30
10	8	20		0.1235	246	20
11	8	20		0.0497	112	34
12	8	20		0.0384	87	31
13	9	40	0.1046	0.0652	131	39
14	9	40	0.1046	0.0711	123	31

25

EJEMPLO 3

Un catalizador tratado con 20 partes de sulfato de amonio por 100 partes en peso de alúmina se hizo de acuerdo al procedimiento descrito en el Ejemplo 1. El catalizador contenía 2% de Cr en peso de la alúmina. Este se calcinó a 600°C para activación, y luego se utilizó para polimerizar etileno a 95°C Y 550 psig (3792 kPa) de acuerdo a procedimiento descrito anteriormente, con la excepción de dos cambios. Primero, dos de los procedimientos se desarrollaron utilizando 8 ppm de trietilaluminio (TEA) como el cocatalizador, y se desarrollaron dos procedimientos utilizando 8 ppm del trietilboro (TEB) como el cocatalizador.

Segundo, 50 psig (345 kPa) de H₂ se agregó al autoclave después de la adición de isobutano pero antes de la adición de etileno. Esto se hizo durante cada procedimiento para disminuir el peso molecular de la resina de polietileno formada en cada procedimiento. A pesar de la gran cantidad de hidrógeno agregado, las resinas de polietileno aún tenían valores HLMI de cero. La Figura 2 ilustra la distribución de peso molecular de las resinas de polietileno producidas en aquellos procedimientos. Como se

✓x

puede ver en la Figura 2, las distribuciones en peso molecular de las resinas de polietileno fueron moderadamente amplias, y sus valores M_w fueron muy altos. De hecho, el M_w promedio estuvo sobre un millón, lo cual es sorprendente considerando la gran cantidad de H_2 presente. A pesar de éste M_w alto, existe falta de la cola de M_w alta, como se puede ver de la declinación fuerte en la curva de distribución de peso molecular a M_w alto. Esto también se puede ver en las proporciones M_z/M_w inferiores, las cuales también miden el ancho pero son más sensibles a los lados altos de la distribución.

La Figura 3 compara la distribución de peso molecular de uno de los polímeros anteriores formados utilizando el catalizador Cr/alúmina tratado con sulfato (tratado con 14% de SO_4 en peso del catalizador) y el cocatalizador TEB al M_w de un polímero formado utilizando catalizador de Cr/alúmina que no contenía sulfato sino que se preparaba de otra manera, activado, y con procedimiento idéntico. La Figura 3 ilustra de nuevo un efecto estrecho de sulfato sobre el MWD.

EJEMPLO 4

El catalizador tratado con 0 a 40 partes de sulfato de amonio por 100 partes de alúmina en peso se hizo como se describió previamente en el Ejemplo 1. Estos catalizadores contenían 2% de Cr en peso de alúmina y fueron calcinados a 600°C para activación. A estos catalizadores se les permitió luego polimerizar etileno a 95°C y a 550 psig (3792 kPa) como se describió previamente. Excepto de que 175 psig (1207 kPa) de gas hidrógeno se agregaron para disminuir el peso molecular del polímero formado. El cocatalizador utilizado fue de 8 ppm en peso (con base en el diluyente de isobutano) de una mezcla de 3 partes de TEB y una parte de TEA.

Como se muestra en la Tabla 3 de adelante, varias propiedades de la resina de polietileno producidas en cada procedimiento se determinaron a 190°C. El GPC empleó para determinar los valores MW, MN, y MZ de cada resina de polietileno. La viscosidad de corte cero (E_0), el tiempo de relajación (T_{ξ}), el parámetro de ancho reológico (a), y la $\tan \delta$ de cada resina de polietileno se determinaron como se describió anteriormente. Se suministran dos valores HLMI: el primero se determinó utilizando el método ASTM anteriormente mencionado y el segundo se calculó utilizando la reología del polímero. El índice de fusión (MI), que

X
C

representa la proporción de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0.0825 pulgadas de diámetro cuando es sometida a una fuerza de 2.160 gramos a 190°C, se determina de acuerdo con el ASTM de 1238.

Como se muestra en la Tabla 3, a pesar de la gran cantidad de H₂ agregado, las resinas de polietileno tenían bajos valores HMLI, que indicaron que ellos tenían altos pesos moleculares. Además, como la cantidad de sulfato se incrementó, el HLMI goteado, que indica la presencia de sulfato originó que se incrementaran los pesos moleculares. Los pesos moleculares medidos también se incrementaron en la medida en que el sulfato se incrementó. A pesar de los altos pesos moleculares, los valores índices de polidispersidad (M_w/M_n) de las resinas de polietileno fueron sorprendentemente estrechos, con valores M_w que varían de 8 a 13. Las resinas también exhibieron inesperadamente valores M_z/M_w , de alrededor de 4. El M_z/M_w es otra medida del ancho de peso molecular, que es particularmente sensible a los componentes del peso molecular más alto de la distribución.

Una característica distintiva de las resinas de polímero fue su bajo grado de ramificación de cadena larga, como se

30

indica en varios de los resultados de la Tabla 3. Los valores de la proporción HLMI/MI fueron mucho menores que aquellos de los polímeros producidos por otros catalizadores basados en cromo a tales M_w altos. A pesar de tener valores M_w en el rango de 300,000 a más de 500.000 g/mol, los tiempos de relajación de las resinas fueron de solamente 2 a 6 segundos, lo que también es único para los polímeros en general, y especialmente para los polímeros producidos mediante catalizadores basados en cromo. Las resinas también exhibieron altos valores tan delta y parámetros de anchos reológicos sin precedente por otros catalizadores basados en cromo. En cada caso, la adición de sulfato originó que aquellos valores se subieran, indicando una disminución en ramificación de cadena larga. De hecho, el catalizador que contenía la cantidad más grande de sulfato produjo una resina de polietileno que tenía un M_w de más de un medio millón y un parámetro de ancho reológico de 038. Un parámetro de 038 está por encima del esperado de aún un catalizador Ziegler-Natta al mismo M_w . Los valores altos tan delata exhibidos por las resinas de polietileno también indicaron que las resinas fueron esencialmente lineales.

b2

TABLA 3					
Numero de Procedimiento	1	2	3	4	5
Cantidad de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ agregado, g/100 g Al_2O_3	0	10	20	20	40
HLMI, g/10 min	4.7	2.96	2.55	2.07	0.277
Cr (VI) % en peso	1.8	0.3286	0.4389	0.2295	0.1046
Mn/1000, kg/mol	4.4	24.33	26.27	32.2	65.03
M_w /1000, kg/mol	459	328.6	301.7	367.83	521.14
M_z /1000, kg/mol	3600	1361.49	1265.41	1548.55	2295.61
M_w/M_n	105	13.503	11.487	11.422	8.014
M_z/M_w	7.8	4.14	4.19	4.21	4.40
Viscosidad de corte cero, Pa·s	8.1 E+6	4.88E+05	4.45E+5	6.82E+05	1.38E+6
Tiempo de relajación, s	137	2.12	1.83	3.14	5.52
Parámetro de ancho reológico, a	0.2749	0.2962	0.3027	0.30	0.3846
MI, g/10 min	0.008	0.049	0.0495	0.0334	0.0099
HLMI, g/10 min	0.92	2.18	2.11	1.50	0.32
HLMI/MI	115	45	43	45	33
Tan delta @ 0.1/s	0.853	1.841	1.917	1.705	1.562

Otra indicación del efecto de sulfato para disminuir la ramificación de cadena larga se puede ver en la Figura 4, la cual es denominada una grafica "Arnett". La descripción adicional con relación a la grafica Arnett se puede encontrar en Long Chain Branching in Polyethilene from the Phillips Chromium Catalyst, M. P. McDaniel,* D.C. Rohlfig,

00

and E. A. Benham, Polymer Reaction Engineering Vol. 11, No. 2, pp. 105-135, 2003, que se incorpora como referencia aquí en su totalidad. Cuando el logaritmo de la viscosidad de fundido de corte cero se grafica contra el logaritmo del peso molecular promedio de peso, los polímeros lineales caen sobre la línea de referencia Arnett, la cual también se muestra en la Figura 3. Así, entre más lejos de esta línea cae un punto, más ramificación de cadena larga contiene. Las dos líneas de curva representan una ramificación en 10^6 y 10^5 carbonos. Así, uno puede ver que entre más sulfato se agregue, más cercano están los puntos a la línea de referencia lineal.

La Figura 5 muestra la distribución de peso molecular de algunos de los polímeros en la Tabla 3. Uno puede ver que en la medida en que se agregue sulfato al catalizador, la distribución de peso molecular se estrecha, eliminando especialmente el extremo de peso molecular bajo de la curva.

EJEMPLO 5

El siguiente procedimiento se desarrolló dos veces y demuestra el uso de un compuesto de organocromo con un

soporte de alúmina sulfatado. La alúmina A de W.R. Grace fue de nuevo obtenida e impregnada con una solución acuosa de sulfato de amonio hasta humedad incipiente. La cantidad total de sulfato de amonio se agregada fue equivalente a 20% en peso con base en el peso de la alúmina (calculado como Al_2O_3). Después de ser secado en un horno de vacío durante 12 horas, el polvo fue entonces calcinado en aire seco durante 3 horas a 600°C . 10 gramos de alúmina calcinada sulfatada se agitaron entonces en 100 ml de heptano seco, al cual se inyectó dicumeno cromo (0) lentamente durante 1 minuto en una cantidad escogida para rendir 1% de Cr, (calculado como el metal) en peso con base en el peso de la alúmina sulfatada calcinada. El dicumeno cromo fue rápidamente adsorbido sobre el soporte, como se indica por la migración de color del líquido heptano al soporte. Después de la adsorción, a temperatura ambiente, el heptano restante se evaporó con calor suave ($\sim 40^\circ\text{C}$).

Exactamente 0.1513 gramos del catalizador descrito anteriormente se agregó entonces al reactor descrito anteriormente, seguido por 1.2 litros de isobutano, 20 psi de hidrógeno, y luego 550 de Psig (3792 kPa) de etileno. Cada procedimiento de polimerizaciones hizo a 100°C durante 70 minutos, y rindió 74 gramos de polietileno. El índice de

fundición obtenido para cada muestra fue de 32.9. El MWD para los dos procedimientos se muestra en la Figura 6. En cada procedimiento, se obtuvo un MWD muy amplio que tiene un M_n de 1730, un M_w de 116.000, y M_z de 2.912.000.

EJEMPLO 6

El siguiente procedimiento demuestra el uso de sulfato para modificar la distribución de peso molecular sobre un catalizador de aluminofosfato. Alúmina A que tiene un área de superficie de 300 m²/g y un volumen de poro de 1.5 cc/g se obtuvo de W. R. Grace. Esta se calcinó en nitrógeno seco fluyente a 600°C durante 1 hora. En este punto se trató algo de la alúmina con sulfato y el resto no. La alúmina a ser sulfatada fue entonces impregnada hasta humedad incipiente con agua que contenía ácido sulfúrico en una cantidad equivalente a 7.3% en peso de alúmina seca para ser utilizada (calculada como Al₂O₃). El polvo húmedo fue entonces secado 110°C durante 8 horas y de nuevo calcinado en nitrógeno a 600°C durante 1 hora.

Las muestras de ambas alúminas sulfatada y no sulfatada fueron suspendidas en metanol al cual se agregaron secuencialmente bifluoruro de amonio, ácido fosfórico y nitrato de cromo. Un secado final a 100°C durante 8 horas

bajo vacío removi6 el exceso de metanol. Estos catalizadores contenían 2% de Cr en peso de catalizador. Las cantidades agregadas de fosfato y fluoruro son listadas en las Tablas 4 y 5 de adelante. Cada catalizador fue entonces activado mediante calcinaci6n en aire seco fluyente en 400 a 750°C como se muestra e las tablas. Los procedimientos de polimerizaci6n fueron hechos a 95°C mediante los mismos procedimientos descritos anteriormente. El cocatalizador de trietilaminio o trietilboro se utiliz6, junto con 50 psig (345 kPa) de H₂. Se suministr6 etileno por demanda a 550 psig (3792 kPa) durante 60 minutos.

Las propiedades de los polímeros producidas se muestran en las Tablas 4 y 5. Uno puede ver en la tabla 4 que tanto los valores M_w/M_n y M_z/M_w se estrechan mediante la adici6n de sulfato. Para ver este efecto uno debe desarrollar la polimerizaci6n a la misma temperatura de activaci6n (600°C), con el mismo cocatalizador (TEA versus TEB) y el mismo nivel de fosfato, en raz6n a que cada una de estas variables contribuye al ancho de la distribuci6n de peso molecular. Cuando esa comparaci6n se hace, uno puede ver que el sulfato no tiene el efecto de estrechar la distribuci6n de peso molecular al disminuir tanto las colas de peso molecular alta y baja. Así, ambos valores M_w/M_n y

20

M_z/M_w son inferiores para las muestras sulfatadas. Las Figuras 7 y 8 muestran las curvas de distribución de peso molecular, que hacen este efecto abundantemente claro. La Figura 9 muestra una gráfica Arnett de estos mismos datos, que demuestran que el sulfato tiende a hacer el polímero más lineal. En cada una de las series (TEA y TEB), esta adición de sulfato origina que los puntos se muevan más cercanos la línea de Arnett, indicando una linealidad creciente.

TABLA 4										
Proce dimiento No	P/AI	%F	%SO ₄	Temperatura Presente	Cocata lizador	Acti vidad	HLMI	M _n /1000	M _w /1000	M _z /1000
SULFATADO										
1	0.10	2	7.3	400°C	TEB	1683	8.0	10.68	391.8	2741.9
2	0.10	2	7.3	400°C	TEA	1341	0.2	32.08	479	223.63
3	0.10	2	7.3	600°C	TEB	959	6.5	12.14	397	2512
4	0.10	2	7.3	600°C	TEA	520	0.3	26.64	701.28	2721.5
5	0.10	2	7.3	750°C	TEB	1636	22.3	4.79	307.51	2469.8
6	0.10	2	7.3	750°C	TEA	1668	0.6	31.67	478.14	2233.7
NO SULFATADO										
7	0	0	0	600°C	TEB	1074	4.7	4.34	459.08	3603.43
8	0.11	2	0	600°C	TEB	1636	50.5	6.09	202.77	2956.45
9	0.11	2	0	600°C	TEA	882	4.5	5.01	398.17	3768.54
10	0	0	0	600°C	TEA	559	0.7	6.25	720.12	5221.44
11	0	2	0	600°C	TEA	634	0.0	7.79	887.56	3932.04
12	0	10	0	600°C	TEA	205	0.3	8.47	756.55	3809.53
13	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1168	0.3	5.86	670.59	3690.24
14	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1406	0.6	7.98	626.58	3688.54

TABLA 5											
Proce dimiento No	P/AI	%F	%SO ₄	Temperatura Presente	Cocata lizador	Acti vidad	HLMI	M _n /1000	M _w /1000	M _z /1000	M _w /m _n
SULFATADO											
15	0.10	2	7.3	400°C	TEB	1683	8.0	10.68	391.8	2741.9	36.7
16	0.10	2	7.3	400°C	TEA	1341	0.2	32.08	479	223.63	14.9
17	0.10	2	7.3	600°C	TEB	959	6.5	12.14	397	2512	32.7
18	0.10	2	7.3	600°C	TEA	520	0.3	26.64	701.28	2721.5	26.3
19	0.10	2	7.3	750°C	TEB	1636	22.3	4.79	307.51	2469.8	64.2



20	0.10	2	7.3.	750°C	TEA	1668	0.6	31.67	478.14	2233.7	15.1	
NO SULFATADO												
21	0	0	0	600°C	TEB	1074	4.7	4.34	459.08	3603.43	104.6	
22	0.11	2	0	600°C	TEB	1636	50.5	6.09	202.77	2956.45	33.3	
23	0.11	2	0	600°C	TEA	882	4.5	5.01	398.17	3768.54	79.5	
24	0	0	0	600°C	TEA	559	0.7	6.25	720.12	5221.44	115.2	
25	0	2	0	600°C	TEA	634	0.0	7.79	887.56	3932.04	113.9	
26	0	10	0	600°C	TEA	205	0.3	8.47	756.55	3809.53	89.3	
27	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1168	0.3	5.86	670.59	3690.24	114.4	
28	0.04	2.7	0	600°C	TEA	1406	0.6	7.98	626.58	3688.54	78.5	

Aunque las modalidades preferidas d esta invención se han mostrado y descrito, 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 son solo de ejemplo, y no pretenden ser limitantes. Muchas variaciones y modificaciones de la invención descritas aquí son posibles y están dentro del alcance de la invención. El uso o el término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de la reivindicación pretende significar que el elemento objeto se requiere, o alternativamente, no se requiere. Ambas alternativas pretenden estar dentro del alcance de la invención.

De acuerdo con esto, el alcance de la protección no está limitado por la descripción establecida anteriormente sino que está solo limitada por las reivindicaciones que siguen, el alcance incluye todos los equivalentes de la materia objeto de las reivindicaciones. Todas y cada una de las reivindicaciones se incorporan en la especificación como

32

una modalidad de la presente invención. Así, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición de las modalidades preferidas de la presente invención. La discusión de una referencia aquí no es una admisión de que es una técnica anterior de la presente invención, especialmente cualquier referencia que pueda tener una fecha de publicación posterior a la fecha de prioridad de esta solicitud. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente, y publicaciones citadas aquí se incorporan aquí como referencia, en la medida en que ellos suministren ejemplo, procedimientos y otros detalles suplementarios a aquellos establecidos aquí.

REIVINDICACIONES

1. Un método para incrementar la actividad de polimerización de un catalizador de cromo que comprende un soporte de alúmina que comprende poner en contacto el soporte con un agente sulfatante.
2. Un método para preparar un catalizador de polimerización que comprende poner en contacto un soporte que comprende alúmina con un agente sulfatante y con cromo.

3. El método de la reivindicación 2 en donde el cromo está presente en el catalizador en una cantidad de desde 0.1% a 10% en peso total del catalizador.
4. El método de la reivindicación 2, en donde el sulfato está presente en el catalizador en una cantidad desde 1% a 50% en peso total del catalizador.
5. El método de la reivindicación 2, que comprende además calcinar el soporte.
6. El método de la reivindicación 5, en donde el calcinar se desarrolla al calentar el soporte en una atmósfera oxidante a una temperatura en el rango de desde 200°C a 1000°C.
7. El método de la reivindicación 5, en donde el calcinar se desarrolla al calentar el soporte en una atmósfera de oxidación a una temperatura en el rango desde 300°C A 800°C.
8. El método de la reivindicación 5, en donde el calcinar se desarrolla al calentar el soporte en

una atmósfera oxidante a una temperatura en un rango desde 400°C a 700°C.

9. El método de la reivindicación 5, en donde el soporte se pone en contacto con un agente sulfatante antes de calcinar.
10. El método de la reivindicación 5, en donde el soporte es puesto en contacto con el agente sulfatante durante el calcinamiento.
11. El método de la reivindicación 5, en donde el soporte es puesto en contacto con el cromo antes de calcinamiento.
12. El método de la reivindicación 5, que comprende además reducir el soporte.
13. El método de la reivindicación 5, que comprende además reducir el soporte en la presencia de monóxido de carbono a una temperatura en el rango desde 200°C a 800°C.

14. El método de la reivindicación 2, en donde el agente sulfatante comprende $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , ZrOSO_4 , TiOSO_4 , $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, NaHSO_4 , $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$, CaSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, SO_3 , SO_2 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, ZnSO_4 , ZrOSO_4 , ácidos sulfuroso, sulfuros orgánicos, haluros, haluros de sulfuro, o combinaciones de éstos.
15. El método de la reivindicación 2 en donde el catalizador comprende además fosfato, sílica, fluoruro, magnesia, titanía, boria o combinaciones de éstos.
16. El método de la reivindicación 2, en donde el cromo se suministra de un mutilcromato terciario, trióxido de cromo, acetato de cromo, nitrato de cromo, o combinaciones de éstos.
17. El método de la reivindicación 2, en donde el cromo se suministra de un compuesto de organocromo.
18. El método de la reivindicación 17, que comprende además calcinar el soporte después de ponerlo en

contacto el soporte con el agente sulfatante y antes de poner en contacto el soporte con el cromo.

19. El método de la reivindicación 17, en donde el compuesto de organocromo comprende dicumeno cromo, dibenzeno cromo,, bis(ciclopentadienil) cromo (II) y derivados sustituidos de éstos, compuestos de amidocromo, o combinaciones de éstos.
20. El método de la reivindicación 2, en donde la actividad del catalizador es al menos 25% mayor que la que se puede obtener del mismo catalizador sin sulfato.
21. Un catalizador hecho mediante el método de la reivindicación 2.
22. Una composición de catalizador para polimerizar olefinas, que comprende cromo y soporte de alúmina tratada con sulfato
23. La composición de catalizador de la reivindicación 22 que tiene una actividad para polimerización de

etileno que es al menos 25% mayor que una actividad del mismo catalizador sin sulfato.

24. La composición de catalizador de la reivindicación 22 que tiene un área de superficie mayor de 100 m²/g.
25. La composición de catalizador de la reivindicación 2 que tiene un volumen de poro mayor de 0.8 cc/g.
26. La composición de catalizador de la reivindicación 22, en donde el cromo está presente en una cantidad de desde 0.1% a 10% en peso total de la composición de catalizador.
27. La composición de catalizador de la reivindicación 22, en donde el sulfato está presente en una cantidad de desde 1% a 50% en peso total del catalizador.
28. La composición de catalizador de la reivindicación 22, en donde el sulfato es un derivado de (NH₄)₂SO₄, H₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, CuSO₄, Cr₂(SO₄)₃, MgSO₄, ZrOSO₄, TiOSO₄, (NH₄)HSO₄, NaHSO₄, (NH₄)HSO₃, CaSO₄,

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, SO_3 , SO_2 , ácido sulfuroso, sulfuros orgánicos, haluros de azufre, o combinaciones de éstos.

29. La composición de catalizador de la reivindicación 22, en donde el soporte comprende iones de sulfato unidos a la superficie.
30. La composición de catalizador de la reivindicación 22, en donde el soporte comprende además fosfato, sílica, fluoruro, magnesia, titania, boria, y combinaciones de éstos.
31. La composición de catalizador de la reivindicación 22, en donde el cromo es un derivado de butil cromato terciario, trióxido de cromo, acetato de cromo, nitrato de cromo, o combinaciones de éstos.
32. La composición de catalizador de la reivindicación 22, en donde el cromo es un derivado de un compuesto de organocromo.
33. La composición de catalizador de la reivindicación 32, en donde el compuesto de organocromo comprende

dicumeno cromo, dibenzeno cromo,
bis(ciclopentadienil)cromo (II) y derivados
sustituídos de éstos, compuestos de amidocromo o
combinaciones de éstos.

34. Un catalizador de polimerización basado en cromo tratado con sulfato que tiene un soporte de alúmina.
35. Un método para utilizar el catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 21, 22, o 34 de una reacción de polimerización de olefina.
36. Un método para producir un polímero que comprende poner en contacto al menos una olefina con un catalizador preparado al poner en contacto un soporte que comprende alúmina con un agente sulfatante y con cromo.
37. El método de la reivindicación 36, que comprende además poner en contacto la olefina con un cocatalizador.

94 P

38. El método de la reivindicación 37, en donde el cocatalizador comprende un alquil aluminio, alquil boro, alquil zinc, alquil magnesio, alquil litio o un organohidrosilano, o combinaciones de éstos.
39. El método de la reivindicación 36, que comprende además poner en contacto la olefina con otro catalizador simultáneamente con dicho contacto de la olefina con el catalizador.
40. El método de la reivindicación 39, en donde el otro catalizador comprende un catalizador Ziegler-Natta.
41. Una composición de polímero que tiene PDI en el rango de 6 a 15, un M_w mayor de 300.000 g/mol, y un E_0 de menos de 1×10^6 Pa.s.
42. La composición de polímero de la reivindicación 41, en donde el E_0 es de menos de 5×10^5 Pa.s.
43. La composición de polímero de la reivindicación 41, en donde el M_w es mayor de 400.000 g/mol.

55

44. La composición de polímero de la reivindicación 43, en donde el E_0 es de menos de 5×10^5 Pa.s.
45. La composición de polímero de la reivindicación 41 que comprende polietileno, copolímeros de polietileno y mono-olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono o combinaciones de éstos.
46. Una composición de polímero que tiene un PDI en el rango de desde 6 a 15, un M_w mayor de 500.000 g/mol, y un E_0 de menos de 5×10^6 Pa.s
47. La composición de polímero de la reivindicación 46, que comprende polietileno, o polímeros de polietileno con mono-olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, o combinaciones de éstos.
48. Una composición de polímero que tiene un PDI en el rango de desde 6 a 15, un M_w mayor de 300.000 g/mol y un tiempo de relajación de menos de 10 segundos.
49. La composición de polímero de la reivindicación 48, en donde el tiempo de relajación es de menos de 5 segundos.

22

50. La composición de polímero de la reivindicación 48, en donde el M_w es mayor que 400.000 g/mol.
51. La composición de polímero de la reivindicación 49, en donde el MW es mayor de 400.000 g/mol.,
52. La composición de polímero de la reivindicación 48, en donde el M_w es mayor de 500.000 g/mol.
53. La composición de polímero de la reivindicación 48, que comprende polietileno, copolímeros de polietileno, con mono-olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, o combinaciones de éstos.
54. Una composición de polímero que tiene un PDI en el rango de desde 6 a 15, un M_w mayor de 300.000 g/mol, y un parámetro de ancho reológico mayor de 0.25.
55. La composición de polímero de la reivindicación 54, en donde el M_w es mayor de 500.000 g/mol.

56. La composición de polímero de la reivindicación 54, en donde el parámetro de ancho reológico es mayor de 0.30.
57. La composición de polímero de la reivindicación 56, en donde el M_w es mayor de 500.000 g/mol.
58. La composición de polímero de la reivindicación 54, en donde el ancho reológico es mayor que 0.35.
59. La composición de polímero de la reivindicación 58, en donde el M_w es mayor de 500.000 g/mol.
60. La composición de polímero de la reivindicación 54, que comprende polietileno, copolímeros de polietileno con mono-olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, o combinaciones de éstos.
61. Una composición de polímero hecha utilizando un catalizador basado en cromo, la composición de polímero tiene un HMLI de menos de 100 g/10 min y un parámetro de ancho reológico mayor de 0.25.

62. La composición de polímero de la reivindicación 61, en donde el ancho reológico es mayor de 0.30.
63. La composición de polímero de la reivindicación 61, en donde el parámetro de ancho reológico es mayor de 0.35.
64. La composición de polímero de la reivindicación 61, en donde el catalizador basado en cromo se prepara al poner en contacto un soporte que comprende alúmina con un agente sulfatante y con cromo.
65. La composición de polímero de la reivindicación 61, que comprende polietileno, copolímeros de polietileno con mono-olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, o combinaciones de éstos.
66. Una composición de polímero que comprende polietileno, y que tiene un PDI en un rango desde 6 a 15, un HLMI de menos de 5 g/10 min, y un E_0 de menos de 1×10^6 Pa.s.
67. La composición de polímero de la reivindicación 66, en donde el E_0 es de menos de 5×10^5 Pa.s.

68. La composición de polímero de la reivindicación 66, en donde el HLMI es de menos de 3 g/10 min.
69. La composición de polímero de la reivindicación 67, en donde el HLMI es de menos de 3g/10 min.
70. La composición de polímero de la reivindicación 66, que es hecha mediante un método que comprende poner en contacto etileno con incatalizador preparado al poner en contacto un soporte que comprende alúmina con un agente sulfatante y con cromo.
71. La composición de polímero de la reivindicación 66, en donde el polietileno comprende copolímeros de polietileno con mono-olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono.
72. Una composición de polímero que comprende polietileno y que tienen un PDI en el rango de desde 6 a 15, un HLMI de menos de 2 g/10 min, y un E_0 de menos de 5×10^6 Pa.s.

73. La composición de polímero de la reivindicación 72, en donde el E_0 es de menos de 1×10^6 Pa.s.
74. La composición de polímero de la reivindicación 72, en donde el E_0 es de menos de 5×10^5 Pa.s.
75. La composición de polímero de la reivindicación 72, en donde el polietileno comprende copolímeros de polietileno con mono-olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono.
76. Uso de la composición de polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 41, 48, 54, 66, o 72.
77. Un artículo manufactura que comprende la composición de polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 41, 48, 54, 66 o 72.
78. El artículo de manufactura de la reivindicación 77 que tiene un PDI igual o mayor de 8.
79. El artículo de manufactura de la reivindicación 77, que comprende un artículo extruido, un artículo moldeado por inyección, un artículo termoformado,

una fibra, un artículo moldeado, o una combinación de éstos.

80. Un polímero producido mediante un método como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 36 a 40.

81. Una resina hecha utilizando un catalizador como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 34.

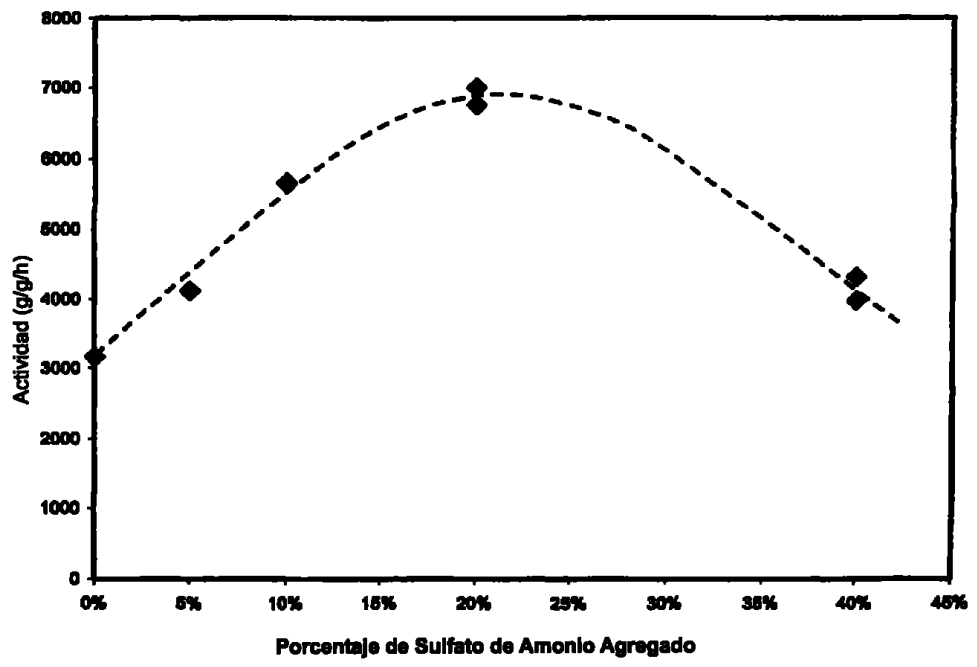
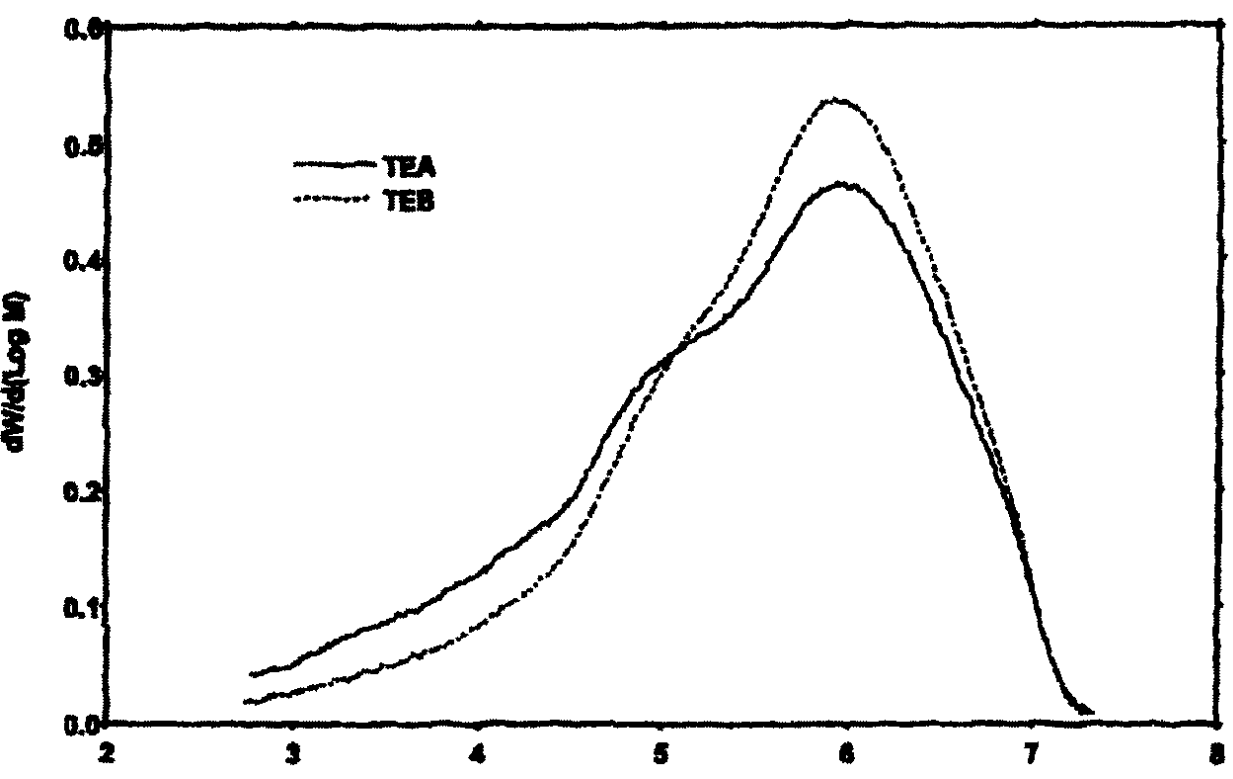


FIGURA 1

WO 2004/017944

2/9

PCT/US2003/005644



Logaritmo de Peso Molecular

FIGURA 2

104

WO 2016/18743

3/9

PCT/US2016/026481

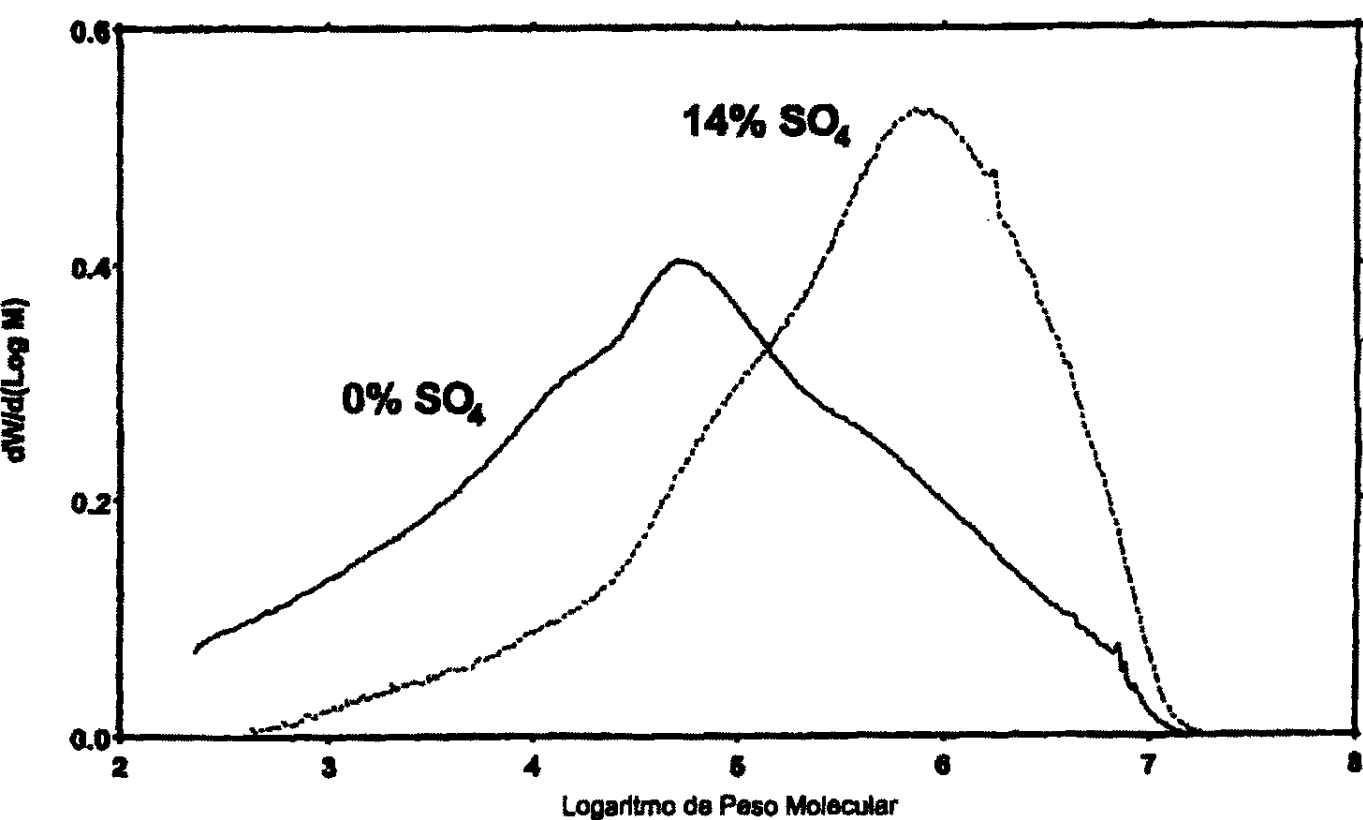


FIGURA 3

104

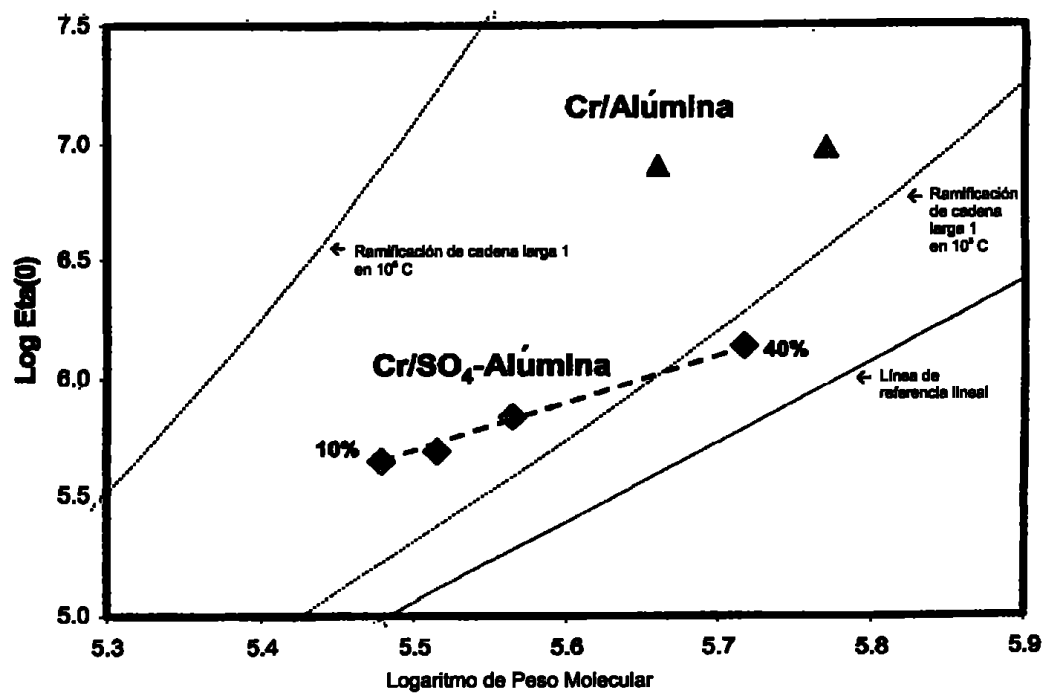


FIGURA 4

WO 2005/07943

4/9

PC/T/US/04/00044

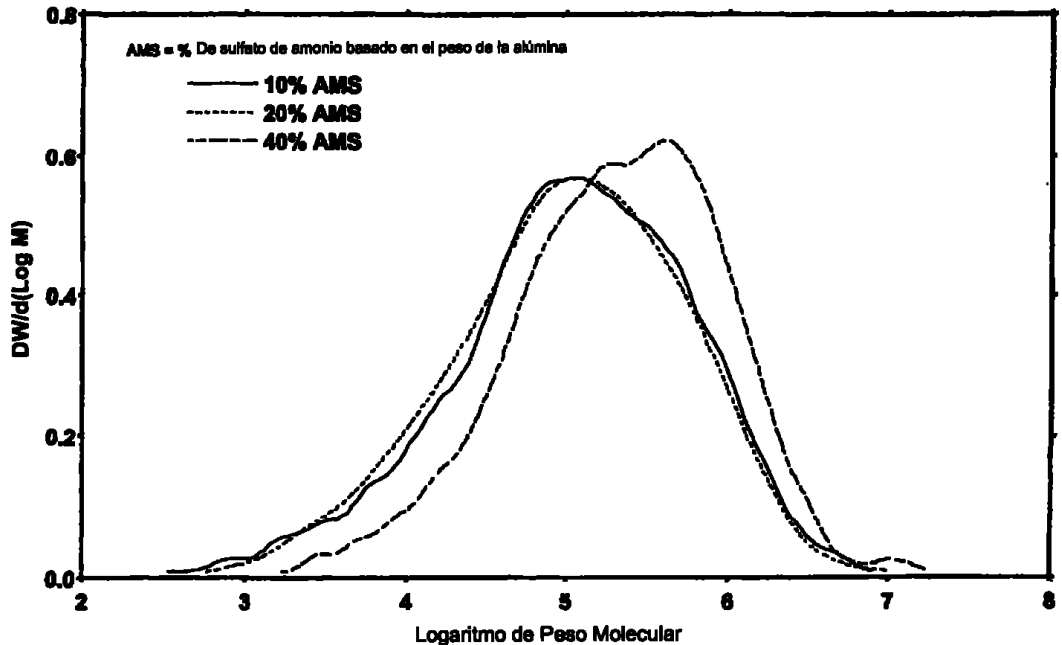


FIGURA 5

WO 2006/107943

5/9

PCT/US2006/009441

~~SECRET~~

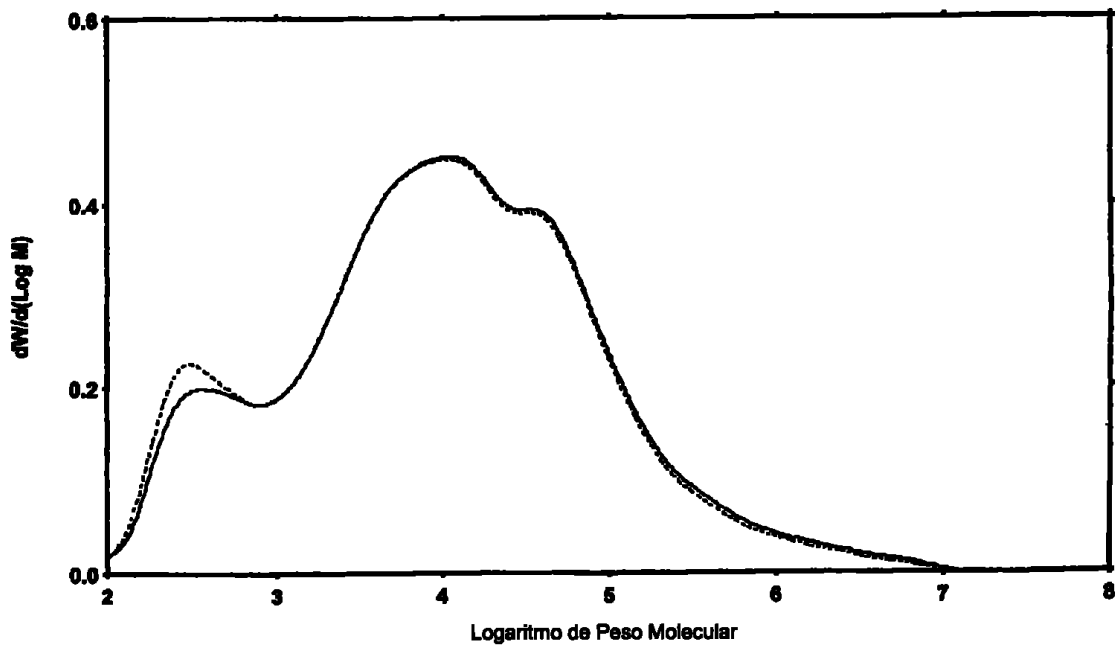


FIGURA 6

WO 2004/07943

6/9

PCT/US2004/009641

107

WO 2004/07343

7/9

PCT/US2004/00664

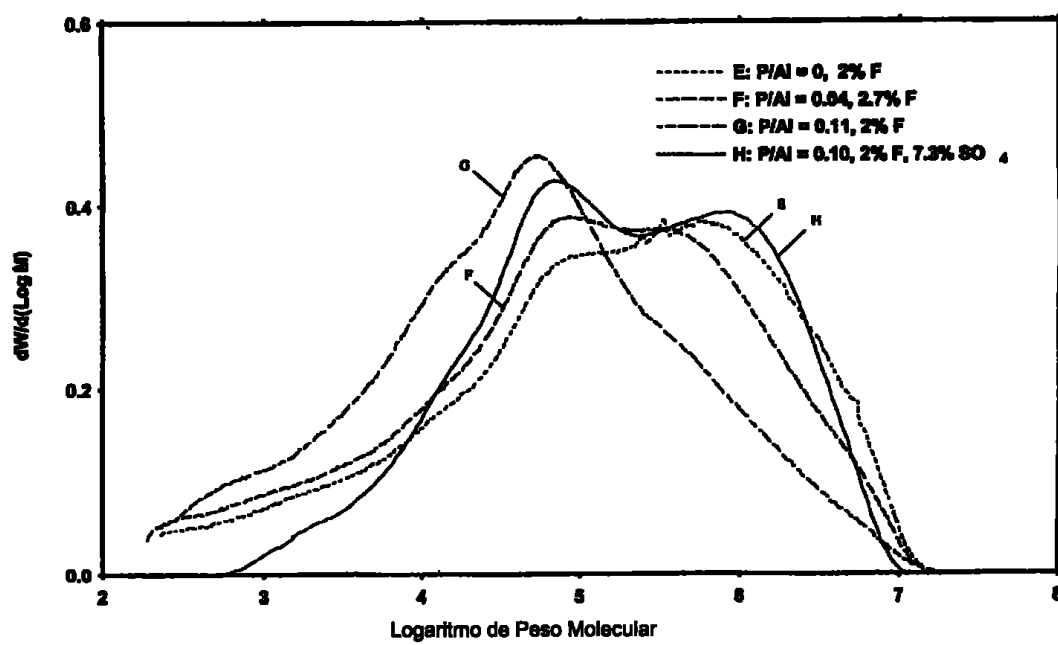


FIGURA 7

108

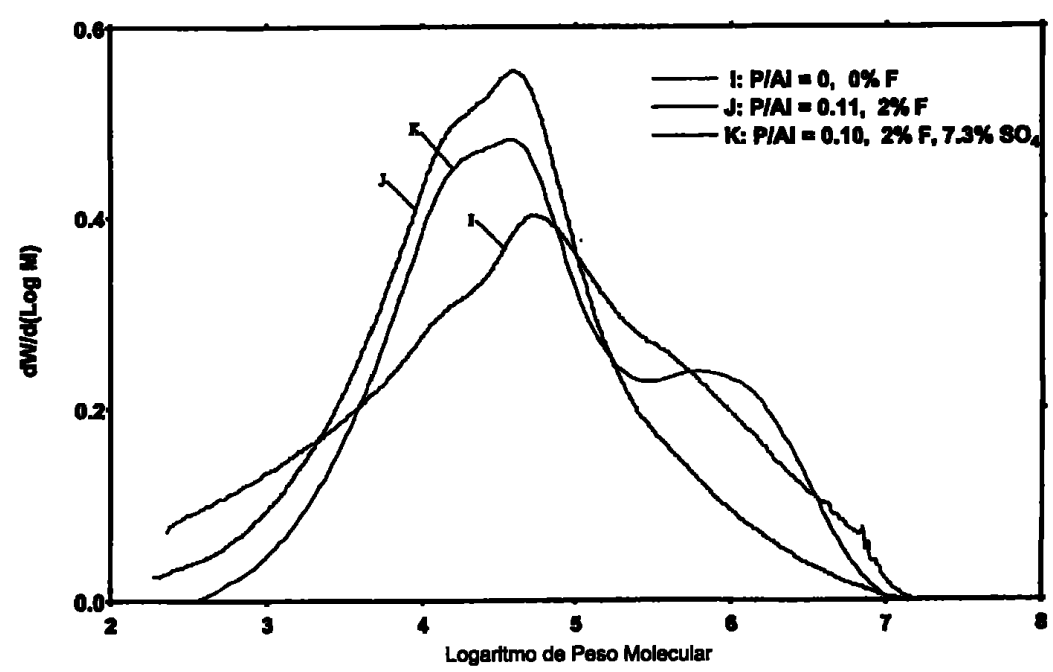
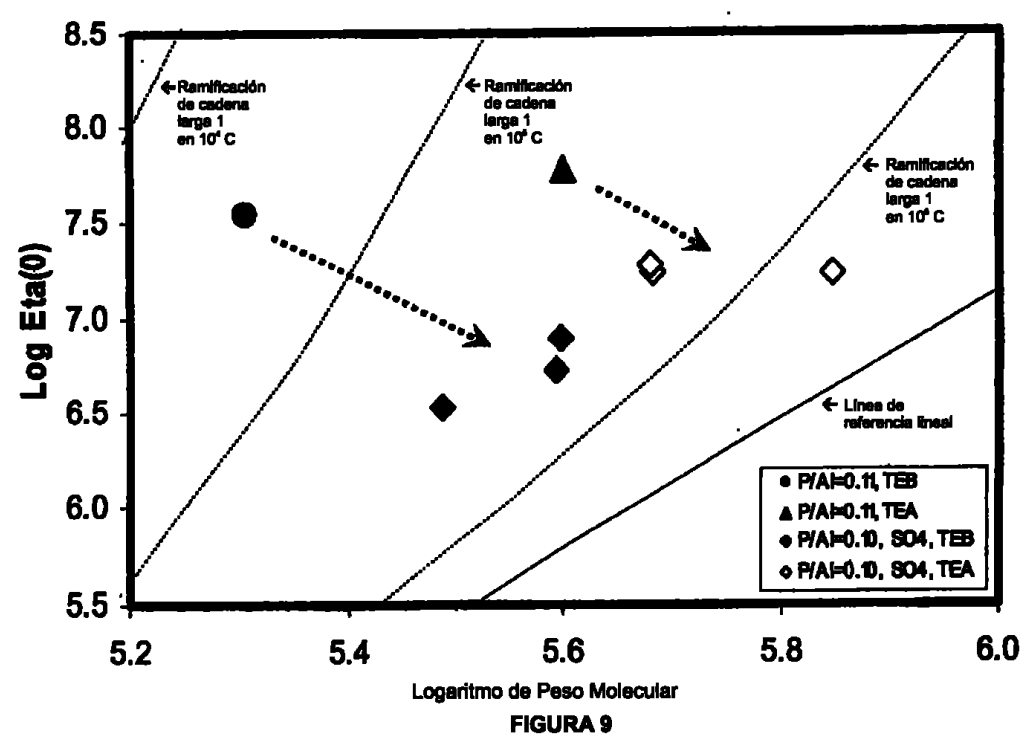


FIGURA 8

109



1/0

Expediente No		06 11 7734.		No de Folio
Item		No de unidades		
1	CD			
2	DVD			
3	REVISTA			
4	LIBRO			
5	PERIODICO			
6	DISQUETES			
7	SOBRE DE MANILA	✓	5	
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA			
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO			
10	OTROS:			

Observaciones: Arte Final



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD [1]

- | | | |
|---|---|-----|
| ◆ | 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 [1

INCOMPLETA [1]

DISEÑO INDUSTRIAL [1]

- | | | |
|---|---|-----|
| ◆ | 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 Responsabile**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

113

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ DILIA MARIA

857

REFERENCIA	Radicación No.	6 117734
	Solicitud internacional	PCT/US2005/009668
	Fecha inicio fase nacional	22/11/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

14663

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, 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, cuando ésta fuere persona jurídica.
3. Debe aclarar el número de la prioridad de fecha 22/04/2004 por cuanto difiere de la citada en la publicación internacional

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 Única No.10 de 2001.


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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 22 DIC. 2006
adpa11