Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Corregir Nacionalidad

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

R

PCT

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCIÓN

21. **EXPEDIENTE No.** 06-110251

54. **TÍTULO** Resinas HDPE para uso en Tubo de presión y aplicaciones relacionadas.

CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C08L 23/08 23/04

71. **SOLICITANTE** Chevron Phillips Chemical Company

DOMICILIO Texas, USA.

74. **APODERADO** Dilia María Rodríguez D'Aleman

22. **BOGOTÁ, D. C.,** octubre 30/06

Rad. Cesión 30-11-2006 38/107

43/

(FORMA P-10)

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-110251- -00000-0000
Fec: 2006-10-30 16:54:37 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEIYII
Eve: 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 183

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:

☒ Patente de invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capitulo I. ☐ Capitulo II.

2) SOLICITANTE (71)	**Nombre: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, LP** **Dirección: 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, Tx 77380 USA** **Nacionalidad o domicilio: Texas, Estados Unidos** **Lugar de constitución: Texas, Estados Unidos**	**IDENTIFICACIÓN** **C.C.** ☐ **NIT:** ☐ **C.E.** ☐ **OTRO** ☐ **Cual** _____ **NÚMERO** _____
	Teléfono: **Fax:** **E. Mail:**	
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D´ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co	**IDENTIFICACIÓN** **C.C.** ☒ **NIT:** ☐ **C.E.** ☐ **OTRO** ☐ **NÚMERO:** 41.654.882 **TP:** 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	**Nombre: 1. KRISHNASWAMY, Rajendra K; 2. YANG, Qing** **Dirección: 1. 324 N. Park Hill Loop, Bartlesville, OK 74006 USA; 2. 2917 Montrose Drive, Bartlesville, OK 74006, USA** **Nacionalidad o Domicilio: 1. Canadiense, 2. Estadounidense**	

5) PCT (86)
Solicitud Internacional No. PCT/US2005/014877 Fecha: Abril 29 de 2005

Publicación Internacional No. WO2005/108484 A1 Fecha: Nov. 17, 2005

6)Título (54) RESINAS HDPE PARA USO EN TUBO DE PRESIÓN Y APLICACIONES RELACIONADAS

7) Clasificación Internacional: C0L 23/08, 23/04

8) PRIORIDAD	**33) País de Origen**	**(32) Fecha**	**(31) Número de Solicitud**
SI ☒ **NO** ☐	**ESTADOS UNIDOS**	**ABRIL 30 DE 2004**	**10/835,755**

9) Comprobante de pago N°. 06.75.816 **Fecha:** October 2, 2006

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

P853 2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-110251- -00000-0000
Fec: 2006-10-30 16:54:37 Dep: 2020 NUECREACIONES
Tra: 11 PATENTEIYII
Eve: 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 183

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 75,816
FECHA : OCTUBRE 2 DE 2006

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	53370513	02/10/2006	11,649,000.00

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

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

CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

10) ANEXOS

- [x] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- [ ] Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- [ ] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica .
- [ ] Poderes, si fuera el caso
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- [ ] Declaraciones
- [x] Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- [x] 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.
- [x] Otros:
  1. Reporte internacional de búsqueda
  2. opinión escrita
  3. Demanda PCT

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D´ALEMAN

FIRMA:

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

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

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

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

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/108484 A1

(51) International Patent Classification[7]: C08L 23/08, 23/04

(21) International Application Number: PCT/US2005/014877

(22) International Filing Date: 29 April 2005 (29.04.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/835,755 30 April 2004 (30.04.2004) US

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

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (*for US only*): **KRISHNASWAMY, Rajendra K** [US/US]; 324 N. Park Hill Loop, Bartlesville, OK 74006 (US). **YANG, Qing** [CN/US]; 2917 Montrose Drive, Bartlesville, OK 74006 (US).

(74) Agent: **HUSEMAN, Cheryl, L.**; 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, TX 77380 (US).

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

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

Published:
— *with international search report*

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

WO 2005/108484 A1

(54) Title: HDPE RESINS FOR USE IN PRESSURE PIPE AND RELATED APPLICATIONS

(57) Abstract: The present invention provides bimodal polyethylene resins in which the high molecular weight ethylene copolymer component typically has a relatively narrow molecular weight distribution, with short chain branching content being substantially constant across its molecular weight distribution. The resins of this invention are typically characterized by improved toughness and resistance to slow crack propagation properties making them useful for pressure pipe applications.

ATENT COOPERATION TREAT

CH/SK/KG 5

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY REC'D AUG 23 2005 **PCT**

To:
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL
COMPANY LP
Attn. Huseman, Cheryl L.
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380
UNITED STATES OF AMERICA

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing *(day/month/year)*	17/08/2005
Applicant's or agent's file reference 210588PCT	**FOR FURTHER ACTION** See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/US2005/014877	International filing date *(day/month/year)* 29/04/2005
Applicant CHEVRON PHILIPS CHEMICAL COMPANY, LP	DOCKETED IDS in US appeal DUE 11-17-05 done

1. [x] The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

   Filing of amendments and statement under Article 19:
   The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46).

   When? The time limit for filing such amendments is normally 2 months from the date of transmittal of the International Search Report; however, for more details, see the notes on the accompanying sheet.

   Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland, Fascimile No.: (41–22) 740.14.35

   For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. [ ] The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.

3. [ ] **With regard to the protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

   [ ] the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.

   [ ] no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. **Reminders**

   Shortly after the expiration of **18 months** from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90*bis*.1 and 90*bis*.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

   The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.

   Within **19 months** from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until **30 months** from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, **within 20 months** from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.

   In respect of other designated Offices, the time limit of **30 months** (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months.

   See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the International Searching Authority	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL–2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Laura Fernández Gómez

Form PCT/ISA/220 (January 2004) *(See notes on accompanying sheet)*

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the PCT Applicant's Guide, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only.

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped),whether

(i) the claim is unchanged;

(ii) the claim is cancelled;

(iii) the claim is new;

(iv) the claim replaces one or more claims as filed;

(v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."

2. [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."

3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."

4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 15 and 16 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 46.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international appplication is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequence if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the same time of filing the amendments with the International Bureau, also file a copy of such amendments with the International Preliminary Examining Authority (see Rule 62.2(a), first sentence).

Consequence with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, where upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

8/85

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION	see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.
210588PCT		
International application No.	International filing date *(day/month/year)*	(Earliest) Priority Date *(day/month/year)*
PCT/US2005/014877	29/04/2005	30/04/2004
Applicant		
CHEVRON PHILIPS CHEMICAL COMPANY, LP		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 5 sheets.

[X] It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. **Basis of the report**
   a. With regard to the **language,** the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
      [ ] The international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).
   b. [ ] With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. [ ] **Certain claims were found unsearchable** (See Box II).

3. [ ] **Unity of invention is lacking** (see Box III).

4. With regard to the **title,**
   [X] the text is approved as submitted by the applicant.
   [ ] the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract,**
   [X] the text is approved as submitted by the applicant.
   [ ] the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the **drawings,**
   a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____
      [ ] as suggested by the applicant.
      [ ] as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.
      [ ] as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.
   b. [X] none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/014877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L23/08 C08L23/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/054088 A1 (KAZAKOV ALEXEI ET AL) 18 March 2004 (2004-03-18) paragraph '0143! - paragraph '0144!; example 1	1-27
P,X	WO 2004/048468 A (BOREALIS TECHNOLOGY OY; BAANN, HEGE, VALE; EGGEN, SVEIN, STAAL; EKLIND) 10 June 2004 (2004-06-10) example 4 page 1, line 1 - page 3, line 4	1-27
A	EP 1 201 713 A (ATOFINA RESEARCH; SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE - BELGIUM) 2 May 2002 (2002-05-02) the whole document	1-27
A	US 4 461 873 A (BAILEY ET AL) 24 July 1984 (1984-07-24) the whole document	1-27

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 August 2005	17/08/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Lippert, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

International Application No. PCT/US2005 /014877

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 28-36

No claims 28-34 (page 39) have been found in the application documents, claims 35 and 36 are dependent on claim 34 and could therefore also not be searched.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2005/014877

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 28-36
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US2005/014877

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2004054088 A1	18-03-2004	CA	2285723 A1	07-04-2001
		AU	7397600 A	10-05-2001
		WO	0125328 A1	12-04-2001
		EP	1238009 A1	11-09-2002
		US	6642313 B1	04-11-2003
WO 2004048468 A	10-06-2004	AU	2003285526 A1	18-06-2004
		WO	2004048468 A1	10-06-2004
EP 1201713 A	02-05-2002	EP	1201713 A1	02-05-2002
		AU	2066402 A	06-05-2002
		CN	1476464 A	18-02-2004
		EA	5387 B1	24-02-2005
		WO	0234829 A1	02-05-2002
		EP	1328580 A1	23-07-2003
		HU	0302730 A2	28-11-2003
		JP	2004512410 T	22-04-2004
		NO	20031879 A	02-06-2003
		PL	361619 A1	04-10-2004
		US	2004181010 A1	16-09-2004
US 4461873 A	24-07-1984	AT	26851 T	15-05-1987
		CA	1216392 A1	06-01-1987
		DE	3371213 D1	04-06-1987
		EP	0100843 A1	22-02-1984
		ES	8600354 A1	01-01-1986
		JP	4029695 B	19-05-1992
		JP	59047242 A	16-03-1984
		MX	162443 A	10-05-1991
		NO	832246 A ,B,	23-12-1983
		US	4547551 A	15-10-1985

PATENT COOPERATION TREATY

13 32

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43*bis*.1)

Date of mailing *(day/month/year)* see form PCT/ISA/210 (second sheet)	
Applicant's or agent's file reference see form PCT/ISA/220	**FOR FURTHER ACTION** See paragraph 2 below
International application No. PCT/US2005/014877	International filing date *(day/month/year)* 29.04.2005
Priority date *(day/month/year)* 30.04.2004	
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C08L23/08, C08L23/04	
Applicant CHEVRON PHILIPS CHEMICAL COMPANY, LP	

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☒ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☒ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA"). However, this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notifed the International Bureau under Rule 66.1*bis*(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of three months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

DOCKETED	Resp to Written Opinion
DUE	2-28-06

Name and mailing address of the ISA:

European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Authorized Officer

Lippert, S

Telephone No. +49 89 2399-8514

Form (PCT/ISA/237) (Cover Sheet) (January 2004)

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2005/014877

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

   ☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)).

2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

   a. type of material:

   ☐ a sequence listing

   ☐ table(s) related to the sequence listing

   b. format of material:

   ☐ in written format

   ☐ in computer readable form

   c. time of filing/furnishing:

   ☐ contained in the international application as filed.

   ☐ filed together with the international application in computer readable form.

   ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

4. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2005/014877

Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

☐ the entire international application,

☒ claims Nos. 28-36

because:

☐ the said international application, or the said claims Nos. relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination *(specify)*:

☐ the description, claims or drawings *(indicate particular elements below)* or said claims Nos. are so unclear that no meaningful opinion could be formed *(specify)*:

☐ the claims, or said claims Nos. are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.

☒ no international search report has been established for the whole application or for said claims Nos. 28-36

☐ the nucleotide and/or amino acid sequence listing does not comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions in that:

the written form
- ☐ has not been furnished
- ☐ does not comply with the standard

the computer readable form
- ☐ has not been furnished
- ☐ does not comply with the standard

☐ the tables related to the nucleotide and/or amino acid sequence listing, if in computer readable form only, do not comply with the technical requirements provided for in Annex C-*bis* of the Administrative Instructions.

☐ See separate sheet for further details

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2005/014877

16

Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-27
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-27
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-27
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VI Certain documents cited

1. Certain published documents (Rules 43*bis*.1 and 70.10)

and / or

2. Non-written disclosures (Rules 43*bis*.1 and 70.9)

see form 210

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (SEPARATE SHEET)

International application No.

PCT/US2005/014877

Re Item III.

1. Claims 27-34 (page 39) have not been filed. Claims 35 and 36 are dependent on non-existing claim 34. Its subject-matter could not be searched and therefore also no opinion could be given for this subject-matter.

Re Item V.

Reference is made to the following document:
D1 : US 2004/054088 A1 (KAZAKOV ALEXEI ET AL) 18 March 2004 (2004-03-18)

1. D1 discloses in the Tables in paragraphs [0142] to [0144] the compositions PS-10775 and PS-10764 comprising a high molecular weight component comprising an ethylene copolymer having a Mw/Mn of 1.6 and 1.55 , respectively, and a number of SCB of up to 4.4 per 1000 carbon atoms, and a low molecular weight component comprising an ethylene polymer having Mw of 25000 and 23500 g/mol, respectively, falling within the scope of present claimed composition. The compositions of D1 are also used to produce pipes, see e.g. abstract. The disclosure of D1 is therefore novelty destroying for the present claimed composition and article comprising said composition, Article 33(2) PCT.

2. As the present claimed subject-matter is not novel over D1 it is also considered to be not inventive, Article 33(3) PCT.

3. Industrial applicability is given, Article 33(4) PCT.

Re Item VI.

1. WO2004/048468 (D2) is an intermediate document. D2, especially Example 4 of D2 will become relevant in the European phase.

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 201 713 A1

(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
02.05.2002 Bulletin 2002/18

(51) Int Cl.[7]: **C08L 23/06**, C08L 23/04

(21) Application number: **00203746.3**

(22) Date of filing: **27.10.2000**

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Designated Extension States:
AL LT LV MK RO SI

(71) Applicants:
- **ATOFINA Research**
  7181 Seneffe (Feluy) (BE)
- **SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE - BELGIUM (Société Anonyme)**
  1050 Bruxelles (BE)

(72) Inventors:
- **Dupire, Marc**
  7022 Mons (BE)
- **Michel, Jacques**
  7181 Seneffe (BE)
- **Siberdt, Fabian**
  1090 Bruxelles (BE)
- **Costa, Jean-Louis**
  1850 Grimbergen (BE)
- **Bettonville, Serge**
  4367 Crisnée (BE)
- **Miserque, Olivier**
  1490 Court-Saint-Etienne (BE)

(74) Representative: **Leyder, Francis**
c/o Fina Research S.A.
Dept. Brevets
Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy) (BE)

(54) Polyethylene pipe resins and production thereof

(57) A polyethylene resin comprising a blend of from 35 to 49 wt% of a first polyethylene fraction of high molecular weight and 51 to 65 wt% of a second polyethylene fraction of low molecular weight, the first polyethylene fraction comprising a linear low density polyethylene having a density of up to 0.928 g/cm^3, and an HLMI of less than 0.6 g/10min and the second polyethylene fraction comprising a high density polyethylene having a density of at least 0.969 g/cm^3 and an MI_2 of greater than 100 g/10min, and the polyethylene resin, having a density of greater than 0.951 g/cm^3 and an HLMI of from 1 to 100 g/10min.

EP 1 201 713 A1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] The present invention relates to polyethylene resins, especially suitable for use as pipe resins, and to a process for producing such resins. The present invention also relates to the use of polyethylene compounds comprising such resins for the manufacture of pipes and fittings. The present invention yet further relates to polyethylene pipes and fittings.

[0002] Polyolefins such as polyethylenes which have high molecular weight generally have improved mechanical properties over their lower molecular weight counterparts. However, high molecular weight polyolefins can be difficult to process and can be costly to produce.

For many HDPE applications, polyethylene with enhanced toughness, strength and environmental stress cracking resistance (ESCR) is important. These enhanced properties are more readily attainable with high molecular weight polyethylene. However, as the molecular weight of the polymer increases, the processibility of the resin decreases. By providing a polymer with a broad or bimodal MWD, the desired properties that are characteristic of high molecular weight resin are retained while processability, particularly extrudability, is improved.

[0003] There are several methods for the production of bimodal or broad molecular weight distribution resins: melt blending, reactor in series configuration, or single reactor with dual site catalysts. Melt blending suffers from the disadvantages brought on by the requirement of complete homogenisation and high cost. Use of a dual site catalyst for the production of a bimodal resin in a single reactor is also known.

[0004] Metallocene catalysts are known in the production of polyolefins. For example, EP-A-0619325 describes a process for preparing polyolefins such as polyethylenes having a multimodal or at least bimodal molecular weight distribution. In this process, a catalyst system which includes at least two metallocenes is employed. The metallocenes used are, for example, a bis(cyclopentadienyl) zirconium dichloride and an ethylene-bis(indenyl) zirconium dichloride. By using the two different metallocene catalysts in the same reactor, a molecular weight distribution is obtained which is at least bimodal.

[0005] EP-A-0881237 discloses the production of bimodal polyolefins with metallocene catalysts in two reaction zones. The metallocene catalyst component comprises a bis-tetrahydro indenyl compound of the general formula $(IndH_4)_2R"MQ_2$ in which each Ind is the same or different and is indenyl or substituted indenyl, R" is a bridge which comprises a C_1-C_4 alkylene radical, a dialkyl germanium or silicon or siloxane, or an alkyl phosphine or amine radical, which bridge is substituted or unsubstituted, M is a Group IV metal or vanadium and each Q is hydrocarbyl having 1 to 20 carbon atoms or halogen. That specification discloses that the density of the multimodal polyolefin resins particularly falls in the range 0.9 to 0.97 g/ml, preferably 0.92 to 0.97 g/ml and that the HLMI of the polyolefin resins particularly falls within the range 0.1 to 45,000 g/10min, preferably in the range 0.4 to 45,000 g/10min. Thus, that specification discloses the production of polyolefin resins having a wide variety of properties.

[0006] EP-A-0989141 discloses a process for the preparation of polyethylenes having a multimodal molecular weight distribution. The catalyst may employ a metallocene catalyst comprising a bis-tetrahydro indenyl compound as disclosed in EP-A-0881237. The specification discloses the production of pipe resins. Although the pipe resins disclosed had good mechanical properties, there is still a need to improve the mechanical properties. In Example 1 of that specification, the polyethylene resin chemical blend (in its extruded form, which means the polyethylene resin together with additional additives such as pigments, fillers and antioxidants) had a density of 0.956 g/ml which in turn means that the polyethylene resin *per se* had a density significantly less than 0.95 g/ml. There is a need to produce a polyethylene resin having improved mechanical properties yet with good processibility.

[0007] Polyethylene resins are known for the production of pipes and fittings. Pipe resins require high stiffness (creep rupture strength), combined with a high resistance against slow crack growth as well as resistance to crack propagation yielding impact toughness. However, there is the need to improve the creep rupture strength of currently available pipe resins, keeping the resistance against slow crack growth and the rapid crack propagation at least at a constant level. This would allow to increase the pressure rating of such pipes.

[0008] Polyethylene pipes are widely used as they are lightweight and can be easily assembled by fusion welding. Polyethylene pipes also have a good flexibility and impact resistance, and are corrosion free. Unless polyethylene pipes are reinforced, they are however limited in their hydrostatic resistance by the inherent low yield strength of polyethylene. The higher the density of the polyethylene, the higher will be the long term hydrostatic strength. Pipe resins are known in the art which are referred to by the names "PE 80" and "PE 100". This classification is described in ISO 9080 and ISO 12162. These are polyethylene resins which when used for the formation of pipes of specific dimensions, survive a long term pressure test at different temperatures for a period of 5,000 hours. Extrapolation shows that they have a 20 °C - 50 years stress resistance of at least 8 and 10 MPa. There is a need in the art for polyethylene pipe resins which exceed these test requirements. Currently, for polyethylene the highest hydrostatic strength which can be tolerated based on an extrapolation of the hoop stress/lifetime relationship at a temperature of 20°C for a period of 50 years is 10 MPa. This corresponds to a PE 100 resin. The density of the current unpigmented PE 100 is close to 0.95 g/cm^3 (typically from 0.949 to 0.951 g/cm^3). Polyethylene resins containing the conventional amount of black

pigments have densities from about 0.958 to 0.960 g/cm^3.

[0009] It is known in the art that the key components for a good PE 100 resin are the combination of a low molecular weight high density polyethylene with little or no short chain branching (SCB) due to comonomer incorporation and a linear low density polyethylene (LLDPE) resin with high molecular weight and SCB.

Usually, polyethylene resins of such composition are produced in a cascade reactor process using Ziegler-Natta catalysts. Another variant might be to blend different polyethylene fluffs and extrude them to form a physical blend, as opposed to a chemical blend produced using a cascade reactor. However, physical blending often leads to a poor mixing of the melts, which leaves large high molecular weight microscopic particles (referred to as gels in the art) embedded in the final product. The weight fraction of the LLDPE resin is around 50% of the blend. The low molecular weight high density polyethylene (HDPE) confers a high crystallinity, and thus a high rigidity and resistance to creep for the blend, and depresses the melt viscosity of the blend. The high molecular weight LLDPE provides the polyethylene blend with a high density of tie-molecules as a result of the short chain branching, which are responsible for the enhanced environmental stress crack growth resistance (ESCR) observed in these blends.

[0010] The present invention aims to overcome the disadvantages of the prior art, in particular by providing improved polyethylene pipe resins.

[0011] The present invention provides a polyethylene resin comprising from 35 to 49 wt% of a first polyethylene fraction of high molecular weight and from 51 to 65 wt% of a second polyethylene fraction of low molecular weight, the first polyethylene fraction comprising a linear low density polyethylene having a density of up to 0.928 g/cm^3, and an HLMI of less than 0.6 g/10min and the second polyethylene fraction comprising a high density polyethylene having a density of at least 0.969 g/cm^3 and an MI_2 of greater than 100 g/10min, and the polyethylene resin having a density of greater than 0.951 g/cm^3 and an HLMI of from 1 to 100 g/10min.

[0012] The present invention further provides the use of such a polyethylene resin for the manufacture of pipes and fittings.

[0013] The invention also provides a pipe or a fitting comprising the polyethylene resin of the invention.

[0014] The present invention further provides a process for the preparation of a polyethylene resin having a bimodal molecular weight distribution which comprises:

(i) contacting ethylene monomer and a first co-reactant with a catalyst system in a first reaction zone under first polymerisation conditions to produce a first polyethylene ; and

(ii) contacting ethylene monomer and a second co-reactant with a catalyst system in a second reaction zone under second polymerisation conditions to produce a second polyethylene different from the first polyethylene;

wherein the first and second polyethylenes are blended together, to form a polyethylene resin comprising from 35 to 49 wt% of a first polyethylene fraction of high molecular weight and from 51 to 65 wt% of a second polyethylene fraction of low molecular weight, the first polyethylene fraction comprising a linear low density polyethylene having a density of up to 0.928 g/cm^3, and an HLMI of less than 0.6 g/10min and the second polyethylene fraction comprising a high density polyethylene having a density of at least 0.969 g/cm^3 and an MI_2 of greater than 100 g/10min, and the polyethylene resin having a density of greater than 0.951 g/cm^3 and an HLMI of from 1 to 100 g/10min, wherein one of the co-reactants is hydrogen and the other is a comonomer comprising a 1-olefin containing from 3 to 12 carbon atoms .

[0015] The present invention yet further provides a high strength pipe comprising a polyethylene resin having a multimodal molecular weight distribution and a density of at least 0.951 g/cm^3, the pipe having a creep resistance measured according to ISO 1167 on a 32 mm diameter SDR 11 pipe of at least 500 hours at 20°C and 13 MPa and a slow crack growth resistance measured according to the full notch creep test of ISO DIS 16770 of at least 500 hours measured at 80°C and 5 MPa.

[0016] In accordance with the invention there is therefore provided a pipe resin having mechanical properties greater than the PE100 grade, i.e. a pipe resin which when transformed in the form of a pipe would withstand the pressurised test at minimum hoop stresses up to 11.2 MPa, even up to 12.5 MPa for at least 50 years at 20°C. A resin, when transformed in the form of a pipe, withstanding such a pressure of 12.5 MPa would be called a "PE125 grade" resin, using the current normal terminology in the art.

[0017] The resin according to the present invention preferably comprises at least 55 % by weight of the second polyethylene fraction of low molecular weight, most preferably at least 56 weight %.

The resin according to the present invention preferably comprises not more than 45 % by weight of the first polyethylene fraction of high molecular weight, most preferably at most 44 weight %.

[0018] Preferably, for the high density fraction the MI_2 is from 200 to 1000 g/10min, more preferably from 300 to 1000 g/10min.

[0019] Preferably, for the low density fraction, the HLMI is from 0.001 to 0.5 g/10min, more preferably from 0.01 to 0.35 g/10min.

[0020] For the low density fraction, the density is preferably from 0.908 to 0.927 g/cm^3, more preferably from 0.912 to 0.926 g/cm^3.

[0021] For the high density fraction, the density is preferably from 0.970 to 0.990 g/cm^3, more preferably from 0.971 to 0.980 g/cm^3.

[0022] Preferably, the density of the resin is from 0.952 to 0.960 g/cm^3, more preferably from 0.954 to 0.958 g/cm^3. Preferably, for the polyethylene resin, the HLMI is from 5 to 90 g/10min, more preferably from 10 to 80 g/10min. In this specification the melt index MI_2 and high load melt index HLMI are measured in accordance with ASTM D-1238 at 190°C with respective loads of 2.16 and 21.6 kg.
In this specification the density is measured in accordance with ISO 1183.

[0023] For the high density polyethylene fraction, the polydispersity index D (represented by the ratio Mw/Mn as determined by gel permeation chromatography (GPC)) is preferably from 2 to 4. For the linear low density polyethylene fraction of high molecular weight the value of polydispersity index D is preferably from 3 to 6.

[0024] Preferably, the polyethylene resin has a molecular weight distribution Mw/Mn from 8 to 30.

[0025] Preferably, the low density fraction is a copolymer of ethylene and another alpha-olefin containing from 3 to 12 carbon atoms. More preferably, the low density fraction is a copolymer of ethylene and butene, methylpentene, hexene and/or octene.
Preferably, the high density fraction is an ethylene homopolymer.

[0026] The present inventors have found that with such blends of polyethylene, having such a specific composition, molecular weight and density, this can lead to a marked improvement of the mechanical properties when the resin is used as a pipe resin, while conserving or improving processing behaviour as compared to known pipe resins. Typically, the pipe resins produced in accordance with the invention can exhibit a higher slow crack growth resistance and impact strength at low temperature while having a better creep resistance than the currently obtainable PE 100 type resins. The resins according to the invention are therefore well suited for the manufacture of pipes, in particular high pressure pipes and for the manufacture of fittings. The present invention therefore also concerns the use of the polyethylene resins according to the invention for the manufacture of pipes and fittings and the pipes and fittings thereby obtained. When used for the manufacture of pipes, the resins are most often blended with usual additives such as anti-oxydants, anti-acids and colorants.

[0027] In this specification in order to assess the slow crack growth resistance of pipe resins, an environmental stress cracking resistance (ESCR) Bell test in accordance with ASTM-D-1693 at 70°C, with 35% Antarox C0630 was employed, and the times to failure were measured. The slow crack growth resistance was also tested by a full notch creep test (FNCT) according to ISO DIS 16770 in which the time for failure was recorded for a circumferentially notched specimen having a 10 mm x 10 mm cross section, the specimen having been submitted to a net tensile strength of 5 MPa at a temperature of 80°C in a 2% solution of Arkopal N100. For some of the resins, the slow crack growth resistance was further tested by a notched pipe test (NPT) in accordance with ISO 13479 under a stress of 4.6 MPa at 80°C using pipes of 110 mm diameter (SDR11).

[0028] Furthermore, the pipe resins produced in accordance with the invention exhibit good resistance to rapid crack propagation. In order to assess the resistance of the resins to rapid crack propagation (RCP), pipes having a diameter of 110 mm (SDR 11) were subjected to the test according to ISO DIS 13477 (the small scale steady state (S4) test) at a pressure of 10 bars to determine the critical temperature of fracture. A Charpy impact energy test was also carried out at a temperature of -25°C using the procedures of ISO 180/1A.

[0029] Furthermore, the pipe resins according to the invention have a good creep resistance. The creep resistance was measured according to the test of ISO 1167 on 32 mm diameter SDR11 pipes to determine the lifetime prior to failure at a temperature of 20°C and a pressure of 13 MPa. The creep resistance was further measured under the same conditions but at higher pressures, of respectively, 13.7 and 13.9 MPa.

[0030] Generally, the pipe resins produced in accordance with the invention exhibit a time to failure under the FNCT test specified in ISO DIS 16770 of at least 500 hours, indicating good slow crack growth resistance.

[0031] Moreover, more significantly the pipe resins produced in accordance with the invention have a very high ESCR resistance as measured by the Bell test, the failure times typically being greater than 500 hours, which are significantly higher than known resins.

[0032] The pipe resins according to the invention have a creep resistance measured according to ISO 1167 as specified above of at least 500 hours, most often above 1000 hours, for a temperature of 20°C and a pressure of 13 MPa. The pipe resins generally have a creep resistance of at least 500 hours at 20 °C and 13.7 MPa. Most often, the pipe resins have a creep resistance of at least 100 hours at 20 °C and 13.9 MPa. The pipe resins produced in accordance with the invention generally have a creep resistance which is such that they can be assigned a minimum required strength (MRS) rating according to the ISO/TR 9080 standard which is higher than the MRS 10 rating (for PE100 resins), such as a MRS 11.2 rating or even a MRS 12.5 rating. This rating is determined according to a statistical method and the minimum required strength MRS is defined as a classified lower prediction limit (LPL) at a 97.5 % confidence interval.

The invention therefore further relates to a high strength pipe of ethylene polymer having a multimodal molecular weight distribution and a density greater than 0.951 g/cm^3, the pipe having a creep resistance measured according to ISO 1167 of at least 500 hours at 20°C and 13 MPa and a stress crack resistance measured according to full notch creep test of ISO DIS 16770 of at least 500 hours measured at 80°C and 5 MPa.

[0033] The most preferred pipe resins in accordance with the invention, when prepared using a metallocene catalyst and most preferably when produced using a bis-tetrahydroindenyl (THI) metallocene catalyst, are also characterised by a higher shear-thinning behaviour than known bimodal PE 100 resins. This means less sagging of the polyethylene resins when being extruded at low shear rates when forming pipes, and good injection-moulding capability for the resins when used to produce injection moulded pipe fittings.

[0034] The polyethylene resins according to the invention can be prepared by polymerising ethylene to produce two polyethylene fractions having different molecular weights thereby to produce high density and low density polyethylene fractions. The resultant blend has a bimodal molecular weight distribution.

The polyethylene resins in accordance with the invention produced with the preferred metallocene catalyst, and most preferably with the THI catalyst, have in general a lower capillary viscosity μ_2 than commercial PE100 resins. Preferably, μ_2 is less than 21,000 dPa.s, in contrast to known pipe resins produced using Ziegler-Natta catalysts, which typically have a μ_2 greater than 21,000 dPa.s. μ_2 is the value of capillary viscosity which is measured by extruding polymer by means of an extrusion device, which incorporates a piston in a cylinder, at a temperature of 190°C through a cylindrical die of length 30mm and diameter 2mm at a constant speed corresponding to a shear rate of 100 s^{-1} and by measuring the force transmitted by the piston during the descent of the piston. The cylinder and piston used by this test method meet the requirements of the cylinder/piston device used for fluidity index measurements according to the standard ASTM D 1238 (1996). The μ_2 value is then calculated by using the equation: $\mu_2 = 23.61 \times Fp$ where Fp represents the mean force exerted by the piston during the measurement period and is expressed in decaNewtons (daN) whereas μ_2 is expressed in dPa.s.

[0035] Furthermore, the polyethylene resins produced in accordance with the invention, and obtained with the preferred metallocene catalyst, and especially with the most preferred THI catalyst, have in general a dynamic viscosity $\eta_{0.01}$ at 0.01 radian/second which is much greater than 200,000 Pa.s. In contrast, known pipe resins produced using Ziegler-Natta catalysts have a $\eta_{0.01}$ less than 200,000 Pa.s. In addition, the polyethylene resins produced in accordance with the invention with the preferred metallocene catalysts, and most particularly with the most preferred THI catalyst, have in general a ratio $\eta_{0.01}/\eta_1$ greater than 8, preferably greater than 10, where η_1 is the dynamic viscosity at 1 radian/second, express in Pa.s. In contrast, known pipe resins produced using a Ziegler-Natta catalyst have a $\eta_{0.01}/\eta_1$ ratio typically much less than 8, most typically around 5.

[0036] Yet further, the polyethylene resins produced in accordance with the preferred metallocene catalysts, and especially with the most preferred THI catalyst, have in general the following relationships:

$\eta_{0.01}/\eta_1$ is greater than or equal to $\{(0.293 \times M_w/M_n) + 3.594\}$

$\eta_{0.01}/\eta_1$ is greater than or equal to $\{(-0.302 \times HLMI) + 9.499\}$

[0037] The determination of dynamic viscosity is made by using an oscillatory rheometer, preferably a Rheometric Scientific ARES rheometer. This method has been extensively described in the literature devoted to polymer rheology (see e.g. W.W. Graessley, Chapter 3 in Physical Properties of Polymers, 2nd Edition, ACS Professional Reference Book, Washington DC, 1993).

The measurements are performed on a Rheometric Scientific ARES rheometer between two 25 mm diameter plates; the gap between the plates is between 1 and 2 mm, and is thoroughly adapted according to the suitable thickness of the polymer sample once this latter has been inserted between the plates and warmed up to 190°C. The gap value is then recorded to be taken into account by the calculation software.

[0038] The sample is then temperature-conditioned for a period of 5 minutes before the measurement is started. The measurement is performed at 190°C. After temperature conditioning, the measurement starts by applying an oscillatory strain $\gamma^*(\omega, t) = \gamma_M.e^{i\omega t}$, with a given amplitude γ_M and a given frequency ω to the bottom plate via a precision motor, whereas the top plate is kept fixed. The amplitude γ_M of this shear strain has been chosen in the linear zone of viscoelasticity of the polymer and is kept constant through the whole experiment. The oscillation frequency ω is varied through the range [10^{-2} - 10^{+2}] radian/second. The oscillating shear strain is translated inside the material into an oscillating shear stress $\sigma^*(\omega,t)$, which in-phase and out-of-phase components are recorded as functions of the frequency ω, and used for the calculation of the complex modulus $G^*(\omega)$ as well as complex viscosity $\eta^*(\omega)$ of the polymer:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega,t)}{\gamma^*(\omega,t)} = G_m(\omega).e^{i\delta(\omega)} = G'(\omega) + i.G''(\omega)$$

$$G_m(\omega) = \sqrt{G'^2(\omega)+G''^2(\omega)} \; ; \tan\delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\cdot\eta''(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i\cdot\frac{G'(\omega)}{\omega}$$

$$\|\eta^*(\omega)\| = \frac{\sqrt{G'^2(\omega)+G''^2(\omega)}}{\omega}$$

[0039] According to the Cox-Merz rule, the function of the absolute value of the complex viscosity $\|\eta^*(\omega)\|$ is the same as the conventional viscosity function, (capillary viscosity as a function of shear rate γ), if frequency is taken in rad/s. If this empiric equation is valid, the absolute value of the complex modulus corresponds to the shear stress in conventional (that is steady state) viscosity measurements.

[0040] In the present invention, the dynamic viscosities of the resin measured at 0.01 and 1 rad/s respectively according to the aforementioned method are defined as $\eta_{0.01} = \|\eta^*(0.01 \text{ rad/s})\|$ and $\eta_1 = \|\eta^*(1 \text{ rad/s})\|$.

[0041] The use of metallocene catalysts, for example the bis-tetrahydro indenyl metallocene catalyst enables the production of both low and high density fractions having narrow molecular weight distributions.

[0042] The polyethylene resins in accordance with the invention can outperform the current best available bimodal polyethylene resins of PE 100 grade for properties relating to the fabrication and use of polyethylene pipes. In particular, the polyethylene resins in accordance with the invention have better impact resistance, slow crack resistance and a higher creep resistance than current available PE 100 grade resins. In particular, the resins of the invention which are prepared with the preferred metallocene catalysts, in particular the THI catalysts, are also endowed with excellent rheological behaviour, that is they have a similar or lower viscosity at higher shear rates (typically around 100 s^{-1}) and a much higher viscosity at low shear rates (0.1 s^{-1} or below). These resins provide a reduced sagging following extrusion of the pipe resin into a pipe together with an improvement of the injection moldability.

[0043] Within the ambit of the relationship between the weight fractions and density of the low and high density fractions, as a general rule any decrease of the density of the LLDPE should be compensated by an increase of the density of the HDPE. Since the density of the HDPE fraction generally increases with increase MI_2, a higher MI_2 will result. For certain blends, two or more weight fractions of LLDPE may satisfy the two essential criteria of HLMI and density.

The polyethylene resins according to the invention can be prepared by different methods, such as melt blending, reactor in series configuration or single reactor with dual site catalysts.

Preferably, the high density and low density fractions of the polyethylene resin according to the invention are produced in at least two separate reactors, most preferably two such reactors in series. In such a case, the high density fraction is preferably prepared first, so that the low density fraction is prepared in the presence of the high density fraction. The resultant blend has a bimodal molecular weight distribution. The catalyst employed in the polymerisation process may be any catalyst(s) suitable for preparing the low and high density fractions. Preferably, the same catalyst produces both the high and low molecular weight fractions. For example, the catalyst may be a chromium catalyst, a Ziegler-Natta catalyst, or most preferably a metallocene catalyst. The metallocene catalyst component preferably comprises a bis-tetrahydroindenyl compound (THI).

Preferably each catalyst system comprises (a) a metallocene catalyst component comprising a bis-tetrahydroindenyl compound of the general formula $(IndH_4)_2R''MQ_2$ in which each $IndH_4$ is the same or different and is tetrahydroindenyl or substituted tetrahydroindenyl, R'' is a bridge which comprises a C_1-C_4 alkylene radical, a dialkyl germanium or silicon or siloxane, or an alkyl phosphine or amine radical, which bridge is substituted or unsubstituted, M is a Group IV metal or vanadium and each Q is hydrocarbyl having 1 to 20 carbon atoms or halogen; and (b) a cocatalyst which activates the catalyst component.

The use of multiple reactors is a preferred aspect of the present invention. This will require a higher investment than for a single reactor system but is very conveniently done with the preferred metallocene catalyst systems employed in the present invention. With the preferred metallocene catalyst system, using two reactors in series conditions can be provided for the best resin properties.

[0044] It has been shown that the combination of low short chain branching (ideally no branching) in the low molecular part of the resin and high concentration in the high molecular part significantly improves the resin properties with respect to ESCR and impact strength.

[0045] With the preferred bis-tetrahydroindenyl catalyst, each bis- tetrahydroindenyl compound may be substituted in the same way or differently from one another at one or more positions in the cyclopentadienyl ring, the cyclohexenyl ring and the ethylene bridge. Each substituent group may be independently chosen from those of formula XR_v in which X is chosen from group IVB, oxygen and nitrogen and each R is the same or different and chosen from hydrogen or

hydrocarbyl of from 1 to 20 carbon atoms and v+1 is the valence of X. X is preferably C. If the cyclopentadienyl ring is substituted, its substituent groups must not be so bulky as to affect coordination of the olefin monomer to the metal M. Substituents on the cyclopentadienyl ring preferably have R as hydrogen or CH3. More preferably, at least one and most preferably both cyclopentadienyl rings are unsubstituted.

[0046] In a particularly preferred embodiment, both indenyls are unsubstituted.

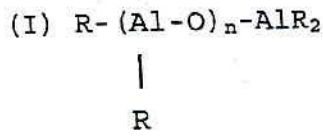
[0047] R" is preferably an ethylene bridge which is substituted or unsubstituted.

[0048] The metal M is preferably zirconium, hafnium or titanium, most preferably zirconium. Each Q is the same or different and may be a hydrocarbyl or hydrocarboxy radical having 1-20 carbon atoms or a halogen. Suitable hydrocarbyls include aryl, alkyl, alkenyl, alkylaryl or aryl alkyl. Each Q is preferably halogen. Ethylene bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) zirconium dichloride is a particularly preferred bis tetrahydroindenyl compound of the present invention.

[0049] The metallocene catalyst component used in the present invention can be prepared by any known method. A preferred preparation method is described in J. Organomet. Chem. 288, 63-67 (1985).

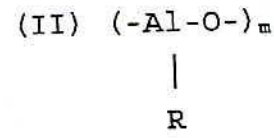
[0050] The cocatalyst which activates the metallocene catalyst component can be any cocatalyst known for this purpose such as an aluminium-containing cocatalyst, a boron-containing cocatalyst or a mixture of those. The aluminium-containing cocatalyst may comprise an alumoxane, an alkyl aluminium and/or a Lewis acid.

[0051] The alumoxanes used in the process of the present invention are well known and preferably comprise oligomeric linear and/or cyclic alkyl alumoxanes represented by the formula:



(I) $R-(Al(R)-O)_n-AlR_2$

for oligomeric, linear alumoxanes and



(II) $(-Al(R)-O-)_m$

for oligomeric, cyclic alumoxanes,

wherein n is 1-40, preferably 10-20, m is 3-40, preferably 3-20 and R is a C_1-C_8 alkyl group and preferably methyl. Generally, in the preparation of alumoxanes from, for example, aluminium trimethyl and water, a mixture of linear and cyclic compounds is obtained.

[0052] Suitable boron-containing cocatalysts may comprise a triphenylcarbenium boronate such as tetrakispentafluorophenyl-borato-triphenylcarbenium as described in EP-A-0427696, or those of the general formula [L'-H] + [B Ar_1 Ar_2 X_3 X_4]- as described in EP-A-0277004 (page 6, line 30 to page 7, line 7).

[0053] Preferably, the same catalyst system is used in both steps of the cascade polymerisation process to produce a chemical blend of the high and low molecular weight fractions. The catalyst system may be employed in a solution polymerisation process, which is homogeneous, or a slurry process, which is heterogeneous. In a solution process, typical solvents include hydrocarbons with 4 to 7 carbon atoms such as heptane, toluene or cyclohexane. In a slurry process it is preferably to immobilise the catalyst system on an inert support, particularly a porous solid support such as talc, inorganic oxides and resinous support materials such as polyolefin. Preferably, the support material is an inorganic oxide in its finally divided form.

[0054] Suitable inorganic oxide materials which are desirably employed in accordance with this invention include Group 2a, 3a, 4a or 4b metal oxides such as silica, alumina and mixtures thereof. Other inorganic oxides that may be employed either alone or in combination with the silica, or alumina are magnesia, titania, zirconia, and the like. Other suitable support materials, however, can be employed, for example, finely divided functionalised polyolefins such as finely divided polyethylene.

[0055] Preferably, the support is a silica having a surface area comprised between 100 and 1000 m2/g and a pore volume comprised between 0.5 and 3 ml/g.

[0056] The amount of alumoxane and metallocenes usefully employed in the preparation of the solid support catalyst

can vary over a wide range. Preferably the aluminium to transition metal mole ratio is in the range between 1:1 and 100:1, preferably in the range 5:1 and 70:1.

[0057] The order of addition of the metallocenes and alumoxane to the support material can vary. In accordance with a preferred embodiment of the present invention alumoxane dissolved in a suitable inert hydrocarbon solvent is added to the support material slurried in the same or other suitable hydrocarbon liquid and thereafter a mixture of the metallocene catalyst component is added to the slurry.

[0058] Preferred solvents include mineral oils and the various hydrocarbons which are liquid at reaction temperature and which do not react with the individual ingredients. Illustrative examples of the useful solvents include the alkanes such as pentane, iso-pentane, hexane, heptane, octane and nonane; cycloalkanes such as cyclopentane and cyclohexane; and aromatics such as benzene, toluene, ethylbenzene and diethylbenzene.

[0059] Preferably the support material is slurried in toluene and the metallocene and alumoxane are dissolved in toluene prior to addition to the support material.

[0060] In one arrangement according to the present invention, each polyolefin is produced individually in a reactor, preferably a loop reactor, and mixed together by extrusion. The polyolefins may be mixed together by melt blending. In this way, the low molecular weight and high molecular weight parts of the polyolefin can be produced in separate reactors.

[0061] In a preferred arrangement, the product of a first cascade reaction zone, including the olefin monomer, is contacted with the second co-reactant and the catalyst system in a second cascade reaction zone to produce and mix the second polyolefin with the first polyolefin in the second reaction zone. The first and second reaction zones are conveniently interconnected reactors such as interconnected loop reactors or interconnected loop and continuously stirred reactors. It is also possible to introduce into the second reaction zone fresh olefin monomer as well as the product of the first reaction zone.

[0062] Because the second polyolefin is produced in the presence of the first polyolefin a multimodal or at least bimodal molecular weight distribution is obtained.

[0063] In one embodiment of the invention, the first co-reactant is hydrogen and the second co-reactant is the comonomer. Typical comonomers include hexene, butene, octene or methylpentene, preferably hexene.
In an alternative embodiment, the first co-reactant is the comonomer, preferably hexene. Because the metallocene catalyst components of the present invention exhibit good comonomer response as well as good hydrogen response, substantially all of the comonomer is consumed in the first reaction zone in this embodiment. Homopolymerisation takes place in the second reaction zone with little or no interference from the comonomer.

[0064] In another embodiment, hydrogen may be introduced in both the first and the second reactor.

[0065] The temperature of each reactor may be in the range of from 60°C to 110°C, preferably from 70°C to 90°C.

[0066] The invention will now be described in further detail with reference to the following non-limiting Examples.

EXAMPLE 1

A. Preparation of the Catalyst

[0067] The catalyst comprises ethylene bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) zirconium chloride metallocene catalyst supported on a silica support which had been treated with a cocatalyst comprising methylalumoxane (MAO).

[0068] Silica having a total pore volume of 1.56 ml/g and a surface area of 311 m^2/g was dried in a fluidised bed reactor for a period of 6 hours at a temperature of 150°C under a nitrogen flow of 75 Nl/h. An amount of 10 g of the dried silica suspended in 100 ml of dry toluene at room temperature was introduced via a dropping funnel in to a 500 ml round bottomed flask equipped with a magnetic stirrer, and maintained under nitrogen gas. Thereafter, 40 ml of a 30 wt% solution of methylalumoxane (MAO) in toluene (thereby providing a 1.1 weight ratio between MAO and the silica) were slowly added to the silica suspension. The solution of MAO in toluene is commercially available from the company Witco. The resulting slurry was heated at a temperature of 110° for a period of 4 hours. The solid reaction product was then isolated by filtration, using a frit funnel of porosity value 3, and then washed three times with 100 ml of dried toluene and then three times with 100 ml of dry pentane. The catalytic support was then finally dried under vacuum to produce 21g of a free flowing white powder.

[0069] Thereafter, for the deposition of the metallocene catalyst onto the support as described above, 19g of the catalytic support was suspended in 200 ml of dry toluene in a 500 ml round bottle flask equipped with a magnetic stirrer and maintained under nitrogen. Then 1.21g of ethylene bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) zirconium dichloride, also commercially available from the company Witco, were added to the suspension. The amount of the metallocene compound was selected so as to provide 6 wt% of the metallocene catalyst on the support, based on the weight of the support. The resulting yellow slurry was allowed to react for a period of 2 hours. The supported catalyst was then filtered off and washed with successive portions of 100 ml of dry toluene until a colourless filtrate was obtained. The catalyst was then washed three times with 100 ml of dry pentane and dried under vacuum. The resultant supported

catalyst was obtained as 20.2 g of a pale yellow free flowing powder.

B. Preparation of the Low Molecular Weight (LMW) Polyethylene Fraction

[0070] Under a flushing of dry nitrogen gas 0.9 millimole of triisobutyl aluminium (TIBAL) and 900 ml of isobutane were introduced into a dry autoclave reactor having a volume of 3 litres and provided with an agitator. The temperature was raised to 80°C and hydrogen gas was added. Ethylene gas was then introduced until a partial pressure of ethylene of 10×10^5 Pa was achieved. The amount of hydrogen previously introduced into the autoclave reactor was selected so as to obtain a final gas phase molar ratio of hydrogen to ethylene (H_2/C_2 molar ratio) of 0.0029 mol/mol.

[0071] The polymerisation was then started by flushing into the autoclave the solid catalyst, comprising 6 wt% of the supported ethylene bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) zirconium dichloride metallocene catalyst (the THI catalyst) prepared hereinabove, in 100 ml of isobutane. The temperature, partial pressure of ethylene, and the H_2/C_2 ratio were kept constant over the polymerisation period, which was 1 hour. The reaction was stopped by cooling down, and then venting, the reactor.

[0072] The low molecular weight polyethylene was then collected from the reactor. The properties of the low molecular weight polyethylene obtained are summarised in Table 1.

C. Preparation of the High Molecular Weight (HMW) Polyethylene Fraction

[0073] The process for preparing the high molecular weight fraction was the same as that for preparing the low molecular weight fraction specified above in step B, except that instead of adding hydrogen after raising the temperature to 80°C, 10 g of 1-hexene comonomer were added and a different amount of ethylene was introduced, in order to obtain a partial pressure of ethylene of 8×10^5 Pa.

[0074] The high molecular weight ethylene-hexene copolymer obtained was collected from the reactor. The properties of the high molecular weight polyethylene fraction are summarised in Table 1.

D. Preparation of the Polyethylene Resin Blend

[0075] In order to prepare the blend of the low molecular weight and high molecular weight polyethylene fractions, 440 g of the low molecular weight polyethylene fraction obtained in step B were then blended with 360 g of the high molecular weight ethylene-hexene copolymer obtained in step C and together with 2.4 g of an anti-oxidant comprising Irganox B225 commercially available from the company CIBA Speciality Chemicals. The resulting blend was pelletised twice in an extruder (APV Baker MP19TC25).

[0076] The properties of the blended polyethylene resin thereby obtained are summarised in Table 1.

COMPARATIVE EXAMPLES 1 TO 15

[0077] In these Comparative Examples, Example 1 was again repeated except that the polymerisation conditions, namely the molar ratio of hydrogen to ethylene (H_2/C_2) the 1-hexene content and the ethylene partial pressure in steps B and C were adapted in order to obtain ethylene polymers having different densities and/or melt indices and/or except that the proportions of the low molecular weight and high molecular weight polyethylene fractions used for making the polyethylene resin blends were changed. The composition and properties of the polyethylene resins thereby obtained are summarised also in Table 1.

EXAMPLE 2

A. Preparation of Metallocene Catalyst

[0078] The metallocene catalyst was the same as that employed in Example 1.

B. Preparation of the Low Molecular Weight (LMW) Polyethylene Fraction

[0079] An amount of 0.9 millimole of TIBAL and 900 ml of isobutane were introduced under a flushing of dry nitrogen into a dry autoclave reactor having a volume of 3 litres and provided with an agitator. The temperature was raised to 80°C and hydrogen gas was added in order to obtain a final hydrogen/ethylene (H_2/C_2) molar ratio of 0.0058 mol/mol. Ethylene was then introduced until a partial pressure of ethylene of 10×10^5 Pa was obtained.

[0080] The polymerisation was started by flushing into the autoclave reactor the catalytic solid which was the same as that employed in Example 1 namely comprising 6 wt% of ethylene bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) zirconium dichlo-

ride on the MAO treated silica support in 100 ml of isobutane. The temperature, partial pressure of ethylene, and hydrogen/ethylene ratio was kept constant during the polymerisation period in order to obtain the desired amount of homopolymer. The reactor was then cooled down and vented until a total pressure of 0.5×10^5 Pa was reached. A very small sample of the low molecular weight polyethylene fraction was taken from the reactor in order to measure the density and melt index (MI_2) of the fraction. The reminder of the low molecular weight polyethylene fraction was left in the reactor.

C. Preparation of the High Molecular Weight (HMW) Polyethylene Fraction in the Presence of the Low Molecular Weight Fraction obtained in Step B.

[0081] The temperature of the reactor containing the low molecular weight polyethylene fraction was then raised up again to 80°C and 10 g of 1-hexene were added. Ethylene was then introduced again into the reactor in order to obtain the desired partial pressure of ethylene of 10×10^5 Pa. The temperature and partial pressure of ethylene were kept constant during the polymerisation period in order to obtain the desired amount of copolymer, thereby yielding the desired weight ratio between on the one hand the homopolymer produced in the first polymerisation step and on the other hand the copolymer produced in the second copolymerisation step. The reaction was then stopped by cooling down, and then venting, the reactor.

[0082] The resulting polyethylene resin comprising the low molecular weight and high molecular weight fractions chemically blended together, was then collected from the reactor.

D. Pelletisation of the Polyethylene Resin

[0083] The polyethylene resin was pelletised using an extruder (same as that employed in Example 1). The properties of the pelletised resin blend are summarised in Table II.

EXAMPLE 3

[0084] The operations of Example 2 were repeated, except that the polymerisation conditions (the molar ratio of hydrogen to ethylene, the 1-hexene content and the ethylene partial pressure) in steps B and C were varied in order to obtain ethylene polymers having different densities and/or melt indices, and except that the proportions of the low molecular weight and high molecular weight polyethylene fractions in the blend were changed by varying the duration of the first and second polymerisation steps. The composition and properties of the resultant polyethylene resins thereby obtained are summarised also in Table II.

COMPARATIVE EXAMPLES 16 to 19

[0085] In these Comparative Examples, the operations of Example 2 were again repeated, except that the polymerisation conditions (molar ratio) of hydrogen to ethylene, 1-hexene content, and ethylene partial pressure in the first and second polymerisation steps were adapted in order to obtain ethylene polymers having different densities and/or melt indices and/or except that the proportions of the low molecular weight and high molecular weight polyethylene fractions of the blends were changed by adapting the duration of the first and second polymerisation steps.

[0086] The composition and properties of the resultant polyethylene resins are summarised in Table II.

EXAMPLE 4

A. Catalyst Preparation

[0087] Ethylene bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) zirconium dichloride was prepared in accordance with the method of Brintzinger as published in Journal of Organometallic Chemistry, 288 (1985) pages 63 to 67.

[0088] The support used in a silica having a total pore volume of 4.217 ml/g and a surface area of 322 m^2/g. This silica was further prepared by drying in high vacuum on a schlenk line for three hours to remove the physically absorbed water. 5 g of this silica were suspended in 50 ml of toluene and placed in a round bottom flask equipped with magnetic stirrer, nitrogen inlet and dropping funnel.

[0089] An amount of 0.31 g of the metallocene was reacted with 25 ml of methylalumoxane (MAO 30 wt% in toluene) at a temperature of 25°C for a period of 10 minutes to give a solution mixture of the corresponding metallocenium cation and the anionic methylalumoxane oligomer.

[0090] Then the resulting solution comprising the metallocenium cation and the anionic methylalumoxane oligomer was added to the support under a nitrogen atmosphere via the dropping funnel which was replaced immediately after

with a reflux condenser. The mixture was heated to 110°C for 90 minutes. Then the reaction mixture was cooled down to room temperature, filtered under nitrogen and washed with toluene.

[0091] The catalyst obtained was then washed with pentane and dried under a mild vacuum.

B. Preparation of the Polyethylene Resin

[0092] The manufacture of a polyethylene resin comprising a blend of low molecular weight and high molecular weight ethylene polymers was carried out in suspension in isobutane in two loop reactors connected in series.

[0093] Isobutane, ethylene, hydrogen, triisobutyl aluminium (TIBAL) and catalyst (prepared according to the method described in section A above) were continuously introduced into the first loop reactor and the polymerisation of ethylene was carried out in this mixture in order to form the low molecular weight homopolymer. The polymerisation conditions are specified in Table III. The mixture, additionally comprising the low molecular weight homopolymer, was continuously withdrawn from the first loop reactor and was subjected to a reduction in pressure, so as to remove the hydrogen. The resulting mixture was then continuously introduced into a second loop reactor serially connected to the first loop reactor together with ethylene, 1-hexene and isobutane. The polymerisation of the ethylene and 1-hexene was carried out therein in order to form the high molecular weight copolymer. The suspension comprising the polyethylene resin blend of the low molecular weight and high molecular weight ethylene polymer fractions was continuously withdrawn from the second loop reactor. The suspension was subjected to a final reduction in pressure, so as to evaporate the isobutane and the remaining reactants present (ethylene, 1-hexene and hydrogen) and to recover the polyethylene resin in the form of a powder, which was subject to drying in order to complete the degasing of the isobutane. The polymerisation conditions in the second reactor are also specified in Table III.

[0094] The properties of both the low molecular weight and high molecular weight polyethylene resin fractions and also of the ultimate polyethylene resin, are specified in Table IV, together with further measurements of the capillary viscosity and dynamic viscosity of the ultimate polyethylene resin blend.

C. Use of the Composition for the Preparation of Pipes

[0095] The polyethylene resin obtained in step B was mixed with 3000 ppm by weight of an anti-oxidising agent, which comprised the compound having the trade name Irganox B225 commercially available from the company CIBA Speciality Chemicals and with 2.25% by weight of carbon black. The resultant compound was granulated by extrusion in a twin screw extruder available under the trade name ZSK 58 from the company Werner & Pfleiderer at a temperature of 215°C.

[0096] Thereafter, pipes were manufactured by extrusion of these pellets through a single screw extruder at a temperature of 200°C. Pipes having a diameter of 110 mm were extruded through a single screw extruder available in commerce from the company Krauss Mafei under the trade name KME 1-70-30B. These pipes had an SDR value of 11, the SDR being the ratio of external diameter to thickness.

[0097] The resins were tested to determine the environmental stress crack resistance (ESCR) using the FNCT and notched pipe tests, the creep resistance, the rapid crack propagation and the Charpy impact energy. The results are summarised in Table V.

COMPARATIVE EXAMPLE 20

[0098] Example 4 was repeated by using different polymerisation conditions in both the first and second reactors and the different conditions are summarised in Table III. The resultant properties of the low molecular weight and high molecular weight fractions and also of the ultimate blended resin are also summarised in Table IV. Table IV also specifies the capillary and dynamic viscosity of the ultimate resin. The resin was also subjected to the same ESCR (using the FNCT and notched pipe tests), creep resistance, rapid crack propagation and Charpy impact energy tests as the resin of Example 4 and the results are summarised in Table V.

COMPARATIVE EXAMPLE 21

[0099] The polyethylene resin of this Comparative Example comprised a commercially available PE100 compound and the properties of the compound are summarised in Tables IV and V.

COMPARISON OF RESULTS

[0100] From a comparison of Example 1 with Comparative Examples 1 to 15 it may be seen that the resin in accordance with the invention has a significantly higher environmental stress cracking resistance as measured by the Bell

test than the resin blends not produced in accordance with the invention. Furthermore, from a comparison of Examples 2 to 3 with the results of Comparative Examples 16 to 19, it may also be seen that the environmental stress cracking resistance as measured both by the Bell test and by the FNCT test significantly enhanced with the resin produced in accordance with the present invention. Furthermore, when the resin of Example 4 is compared to the resin of Comparative Example 20 and of Comparative Example 21, corresponding to a commercially available PE100 compound, it may be seen that the resin produced in accordance with the invention has good environmental stress crack resistance as determined both by the FNCT test and the notch pipe test, and significantly higher creep resistance that those of the Comparative Examples. In addition, the resin produced in accordance with the invention has resistance to rapid crack propagation and a Charpy impact energy which substantially correspond to or are greater than those of the Comparative Examples and of the known commercially available PE100 resin.

[0101] Furthermore, it may be seen that the polyethylene resins produced in accordance with the invention and obtained with the preferred metallocene catalysts, especially the THI catalyst, have a capillary viscosity μ_2 lower than that of commercial PE100 Ziegler-Natta pipe resins. Accordingly, at higher shear rates the resins of the invention can exhibit improved processability as compared to the known PE100 resins. In addition, the polyethylene resins produced in accordance with the invention also have an $\eta_{0.01}$ significantly greater than 200,000 Pa.s, the typical maximum value for commercially available PE100 Ziegler-Natta pipe resins. Accordingly at lower shear rates the resins of the invention can exhibit improved resistance to sagging for extruded pipes, for example, as compared to known PE100 resins. In addition, the resins produced in accordance with the invention, in general have an $\eta_{0.01}/\eta_1$ greater than 8, preferably greater than 10, which is greater than the maximum value of 8 typically exhibited by commercially available PE100 Ziegler-Natta pipe resins.

This again demonstrates that the resins of the invention exhibit higher viscosity at low shear rates and lower viscosity at high shear rates as compared to known PE100 resins. This means that the resins of the invention exhibit in combination not only improved processability, particularly for extrusion of pipes, but also improved resistance to sagging following extrusion.

TABLE I

	LMW FRACTION				HMW FRACTION				RESIN BLEND					
	P1	MI2	Density	Mw/Mn	p2	HLMI	Density	Mw/Mn	MI5	HLMI	Density	1-Hexene	Mw/Mn	ESCR Bell
	Wt%	g/10'	Kg/m³		wt%	g/10'	Kg/m³		dg/min	dg/min	Kg/m3	g/Kg		h
Ex. 1	0.55	185.0	972.5	2.6	0.45	0.24	926.0	3.7	0.63	22.0	952.5	5.0	10.5	>850
Comp. Ex 1	0.58	103.0	970.8		0.42	0.19	931.5	4.7	0.84	28.0	956.9	3.0	11	<18
Comp. Ex 2	0.65	11.5	964.7	2.8	0.35	0.17	933.6	4.6	0.83	17.0	955.0		7.2	<18
Comp. Ex 3	0.75	3.3	961.1	2.9	0.25	0.30	934.8	4.7	1.50	22.0	955.1		4.5	<18
Comp. Ex 4	0.85	2.1	959.9	2.9	0.15	0.10	927.8	5.6	1.70	23.0	955.2	3.0	4.4	<18
Comp. Ex 5	0.80	2.1	959.9	2.9	0.20	0.16	927.8	4.4	1.00	17.0	949.1	9.0	4.6	<18
Comp. Ex 6	0.64	21.0	966.4	2.7	0.36	0.10	927.8	5.6	0.78	19.4	953.5	3.0	7.6	<18
Comp. Ex 7	0.50	185.0	972.5	2.6	0.50	0.39	935.2	4.6	0.52	15.9	956.2	3.0	10.9	<23
Comp. Ex 8	0.52	200.0	972.7	2.5	0.48	0.17	933.6	4.6	0.36	13.6	956.8	4.0	12.6	<23
Comp. Ex 9	0.56	45.0	968.5	2.7	0.44	0.17	933.6	4.6	0.48	13.3	954.3		9.2	<17
Comp. Ex 10	0.59	32.0	967.5	3.1	0.41	0.10	927.1	4.3	0.79	21.0	954.5	2.0	9.3	20
Comp. Ex 11	0.66	11.5	964.7	2.8	0.34	<0.1	923.5		0.82	17.5	950.3	7.0	6.4	50
Comp. Ex 12	0.49	200.0	972.7	2.5	0.51	0.17	933.6	4.6	0.23	8.3	955.2		11.7	<15
Comp. Ex 13	0.52	13.0	965.0	3.1	0.48	0.17	933.6	4.6	0.24	6.1	952.4		8.3	15-24
Comp. Ex 14	0.70	0.6	956.3	3.4	0.30	0.39	935.2	4.6	0.39	6.5	950.7		4	<17
Comp. Ex 15	0.84	0.4	954.8	3.3	0.16	0.22	920.0	4.0	0.62	8.5	950.2	4.0	3.8	<15

TABLE II

	LMW Fraction (1st Step)			HMW Fraction (2nd Step)			RESIN BLEND					ESCR	
	p1 wt%	MI2 g/10'	Density Kg/m³	p2 wt%	HLMI* g/10'	Density* Kg/m³	MI5 dg/min	HLMI dg/min	Density kg/m³	Hexene g/Kg	Mw/Mn	Bell Test h	FNCT h
Ex. 2	0.58	330.0	973.0	0.42	0.04	922.4	0.41	18.5	953.3	4	14.3	>500	627
Ex. 3	0.60	335.0	973.3	0.4	0.02	917.7	0.38	19.9	952.5	6	14.9	>500	>4820
Comp. Ex.16	0.90	0.99	957.4	0.10	0.02	913.8	1.17	15.9	953.4	2	4.8	<16	
Comp. Ex.17	0.80	1.2	956.9	0.20	0.27	927.2	0.90	15.2	951.7	4.5	4.7	20-24	
Comp. Ex.18	0.60	66.6	968.9	0.40	0.02	939.2	0.28	11.4	958.5		10.4	<16	
Comp.Ex. 19	0.53	160.0	972.1	0.47	0.02	934.1	0.14	5.7	956.0		12.5	16.25	6

* calculated.

TABLE III

	Example 4	Comp. Example 20
REACTOR 1		
C_2 (%mol)	20.9	16.2
Comonomer	-	-
H_2/C_2 (%mol/mol)	0.0588	0.0427
T (°C)	80	80
residence time (h)	1.82	1.83
REACTOR 2		
C_2 (%mol)	12.80	14.97
C_6/C_2 (%mol/mol)	3.1	9.1
H_2/C_2 (%mol/mol)	-	-
T (°C)	75	75
residence time (h)	0.89	0.87

TABLE IV

	Example 4	Comp. Example 20	Comp. Example 21 (Commercial PE 100)
LMW fraction (reactor 1)			
weight (%)	56.9	55.5	
MI_2 (g/10 min)	459	149	
Density (kg/m^3)	974.2	971.0	
HMW fraction (reactor 2)			
weight (%)	43.1	44.5	
HLMI (g/10 min)*	0.03	0.04	
Density (kg/m^3)*	919.4	919.6	
Polyethylene resin blend			
hexene g/kg	9	10	
MI_5 (g/10 min)	0.26	0.2	0.34
HLMI (g/10 min)	15.6	10.1	10.7
Density (kg/m^3)	952.2	949.5	~ 950**
μ_2 (dPa.s)	16,800	19,900	> 21,000
$\eta_{0.01}$ (Pa.s)	587,960	675,480	≤ 200,000
η_1 (Pa.s)	39,722	43,426	
$\eta_{0.01}/\eta_1$	14.8	15.6	<8

* calculated

** commercial PE 100 resins usually have a density around 960 kg/m^3, but contain carbon black; the density of the resin can therefore be estimated as around 950 kg/m^3.

TABLE V

	Example 4	Comp. Example 20	Comp. Example 21 (Commercial PE 100)
ESCR			
FNCT 5 MPa, 80°C (h)	> 4700	> 4700	300
Notched pipe test 4.6 MPa, 80°C (h)	3081	>2182	1000
Creep Resistance 20°C (h)			
at 13.0 Mpa	>2000	400	200
at 13.7 Mpa	1274		
at 13.9 Mpa	242		
Rapid Crack Propagation Critical temperature (S4) (critical pressure 10 bars)	-12.5 to -15°C	<-20°C	-5 to -15°C
Charpy Impact Energy (kJ/m^2) (-25°C)	14	19	10

Claims

1. A polyethylene resin comprising from 35 to 49 wt% of a first polyethylene fraction of high molecular weight and from 51 to 65 wt% of a second polyethylene fraction of low molecular weight, the first polyethylene fraction comprising a linear low density polyethylene having a density of up to 0.928 g/cm^3, and an HLMI of less than 0.6 g/10min and the second polyethylene fraction comprising a high density polyethylene having a density of at least 0.969 g/cm^3 and an MI_2 of greater than 100 g/10min, and the polyethylene resin having a density of greater than 0.951 g/cm^3 and an HLMI of from 1 to 100 g/10min.

2. A polyethylene resin according to claim 1 wherein for the high density fraction the MI_2 is from 200 to 1000 g/10min.

3. A polyethylene resin according to claim 1 or claim 2 wherein for the low density fraction the HLMI is from 0.001 to 0.5 g/10min.

4. A polyethylene resin according to any one of claims 1 to 3 wherein for the low density fraction the density is from 0.908 to 0.927 g/cm^3.

5. A polyethylene resin according to any foregoing claim wherein for the high density fraction the density is from 0.970 to 0.990 g/cm^3.

6. A polyethylene resin according to any foregoing claim wherein for the high density fraction the polydispersity index D is from 2 to 4.

7. A polyethylene resin according to any foregoing claim wherein for the low density fraction the polydispersity index D is from 3 to 6.

8. A polyethylene resin according to any foregoing claim wherein the density of the resin is from 0.952 to 0.960 g/cm^3.

9. A polyethylene resin according to any foregoing claim wherein the HLMI of the resin is from 5 to 90 g/10min.

10. Use, for the manufacture of pipes or fittings, of a polyethylene resin according to any foregoing claim.

11. A pipe or a fitting comprising the polyethylene resin of any one of claims 1 to 9.

12. A process for the preparation of a polyethylene resin having a bimodal molecular weight distribution which comprises:

(i) contacting ethylene monomer and a first co-reactant with a catalyst system in a first reaction zone under first polymerisation conditions to produce a first polyethylene; and

(ii) contacting ethylene monomer and a second co-reactant with a catalyst system in a second reaction zone under second polymerisation conditions to produce a second polyethylene different from the first polyethylene;

wherein the first and second polyethylenes are blended together, to form a polyethylene resin comprising a blend of from 35 to 49 wt% of a first polyethylene fraction of high molecular weight and 51 to 65 wt% of a second polyethylene fraction of low molecular weight, the first polyethylene fraction comprising a linear low density polyethylene having a density of up to 0.928 g/cm^3, and an HLMI of less than 0.6 g/10min and the second polyethylene fraction comprising a high density polyethylene having a density of at least 0.969 g/cm^3 and an MI_2 of greater than 100 g/10min, and the polyethylene resin having a density of greater than 0.951 g/cm^3 and an HLMI of from 1 to 100 g/10min, wherein one of the co-reactants is hydrogen and the other is a comonomer comprising a 1-olefin containing from 3 to 12 carbon atoms.

13. A process according to claim 12 wherein each catalyst system comprises (a) a metallocene catalyst component comprising a bis tetrahydroindenyl compound of the general formula $(IndH_4)_2R"MQ_2$ in which each $IndH_4$ is the same or different and is tetrahydroindenyl or substituted tetrahydroindenyl, R" is a bridge which comprises a C_1-C_4 alkylene radical, a dialkyl germanium or silicon or siloxane, or an alkyl phosphine or amine radical, which bridge is substituted or unsubstituted, M is a Group IV metal or vanadium and each Q is hydrocarbyl having 1 to 20 carbon atoms or halogen; and (b) a cocatalyst which activates the catalyst component.

14. A process according to claim 12 or claim 13 wherein the first and second polyethylenes are produced in two reactors.

15. A process according to claim 14 wherein the two reactors are connected in series.

16. A high strength pipe of ethylene polymer having a multimodal molecular weight distribution, a density of greater than 0.951 g/cm^3, the pipe having a creep resistance measured according to ISO 1167 on a 32 mm diameter SDR 11 pipe of at least 500 hours at 20°C and 13 MPa and a stress crack resistance measured according to full notch creep test of ISO DIS 16770 of at least 500 hours measured at 80°C and 5 MPa.

European Patent Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 00 20 3746

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	EP 0 533 155 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 24 March 1993 (1993-03-24) * abstract; claims 1-7 * * page 2, line 9-13 * * page 2, line 51 * * page 4; tables 1,2 * * page 6; table 3 *	1-11,16	C08L23/06 C08L23/04
Y	US 4 461 873 A (BAILEY FAY W ET AL) 24 July 1984 (1984-07-24) * abstract; claims 1-14 * * column 1, line 43; table 1 * * column 5, line 25 *	1-16	
Y	WO 00 60001 A (FINA RESEARCH ;LAURENT ETIENNE (BE)) 12 October 2000 (2000-10-12) * abstract; claims 1-31 * * page 9, line 6-10 * * page 4, line 9 * * page 16 - page 17; tables 2,3 *	1-16	
A	US 5 380 803 A (COUTANT WILLIAM R ET AL) 10 January 1995 (1995-01-10) * abstract; claims 1-20 *	1-16	

TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
C08L
F16L

The present search report has been drawn up for all claims

Place of search	Date of completion of the search	Examiner
THE HAGUE	7 March 2001	Bergmans, K

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X : particularly relevant if taken alone
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
A : technological background
O : non-written disclosure
P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date
D : document cited in the application
L : document cited for other reasons

& : member of the same patent family, corresponding document

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)

36 39

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO. EP 00 20 3746

This annex lists the patent family membersrelating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

07-03-2001

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0533155 A	24-03-1993	CA 2078367 A	19-03-1993
		HU 62633 A	28-05-1993
		JP 5202242 A	10-08-1993
		NO 923612 A	19-03-1993
		US 5306775 A	26-04-1994
US 4461873 A	24-07-1984	AT 26851 T	15-05-1987
		CA 1216392 A	06-01-1987
		DE 3371213 D	04-06-1987
		EP 0100843 A	22-02-1984
		ES 523496 D	01-10-1985
		ES 8600354 A	01-01-1986
		JP 4029695 B	19-05-1992
		JP 59047242 A	16-03-1984
		MX 162443 A	10-05-1991
		NO 832246 A,B,	23-12-1983
		US 4547551 A	15-10-1985
WO 0060001 A	12-10-2000	EP 1041113 A	04-10-2000
		AU 4541700 A	23-10-2000
US 5380803 A	10-01-1995	EP 0533160 A	24-03-1993
		HU 62631 A	28-05-1993
		JP 5194796 A	03-08-1993
		NO 923598 A	19-03-1993

EPO FORM P0459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

US 20040054088A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2004/0054088 A1**

Kazakov et al. (43) **Pub. Date: Mar. 18, 2004**

(54) **MULTIMODAL POLYOLEFIN PIPE**

(75) Inventors: **Alexei Kazakov**, Calgary (CA); **Stephen John Brown**, Calgary (CA); **Christopher John Brooke Dobbin**, Calgary (CA); **Stanley Allan Grabow**, Calgary (CA)

Correspondence Address:
Kenneth H. Johnson
P.O. Box 630708
Houston, TX 77263 (US)

(73) Assignee: **NOVA CHEMICALS (INTERNATIONATIONAL) S.A.**

(21) Appl. No.: **10/644,430**

(22) Filed: **Aug. 20, 2003**

Related U.S. Application Data

(62) Division of application No. 10/088,327, filed on Mar. 13, 2002, now Pat. No. 6,642,313.

(30) **Foreign Application Priority Data**

Oct. 7, 1999 (CA) 2285723
Oct. 7, 1999 (CA) ..... CA))/001979

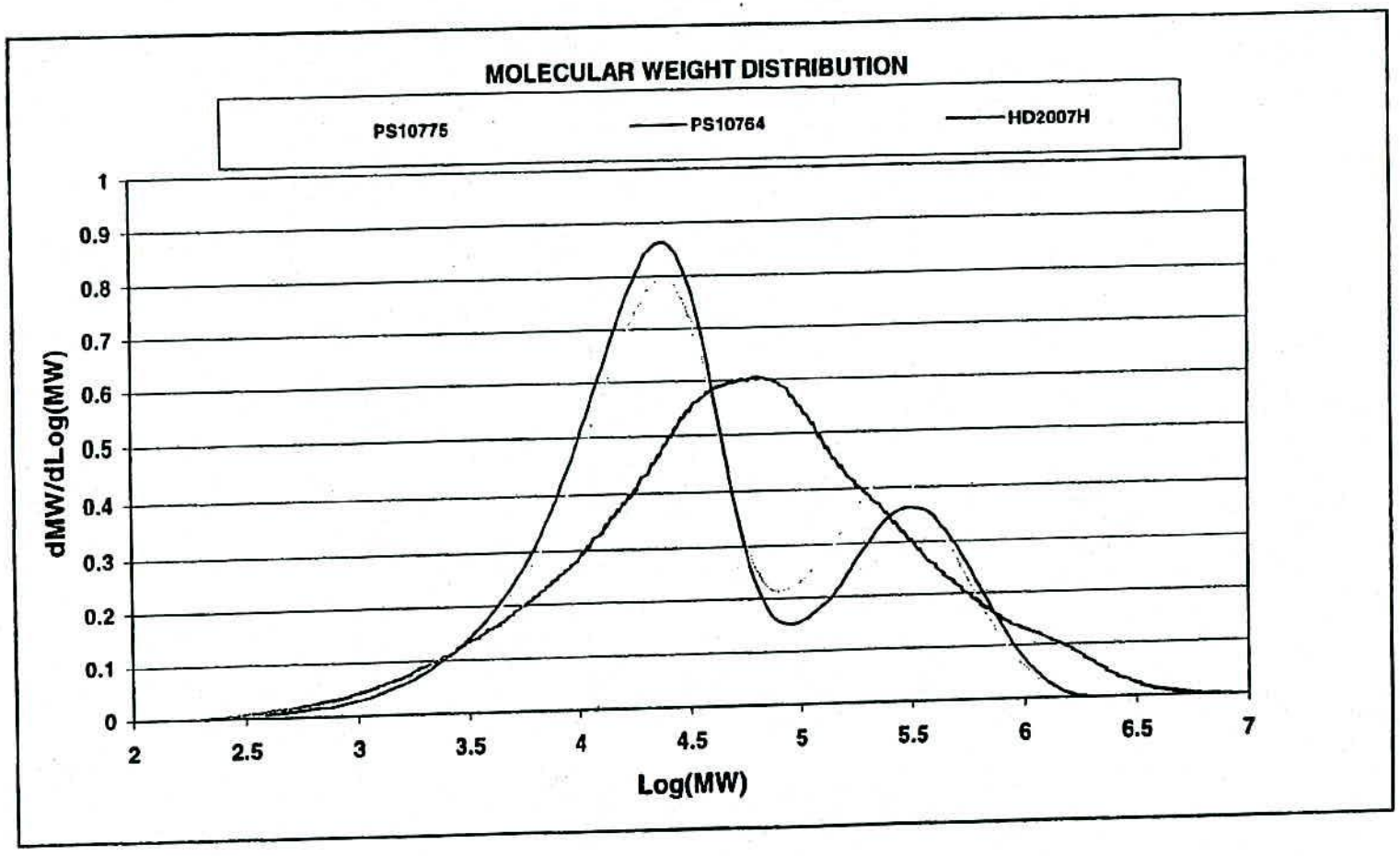
Publication Classification

(51) **Int. Cl.**[7] **C08L 23/00**; C08L 23/04
(52) **U.S. Cl.** **525/240**

(57) **ABSTRACT**

A solution polymerization process in a series or parallel of two or more reactors at different temperatures is used to prepare a multimodal polyolefin resin of narrow molecular weight distribution. This resin is used to manufacture melt extruded pipe that has an improved performance at elevated temperatures and an improved hydrostatic design.

Figure 1


MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION
PS10775
PS10764
HD2007H
dMW/dLog(MW)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
5.5
6
6.5
7
Log(MW)

MULTIMODAL POLYOLEFIN PIPE

TECHNICAL FIELD

[0001] The present invention relates to polyolefin pipes made from a multimodal resin, a high density ethylene copolymer resin per se, and a process for preparing the resin.

BACKGROUND ART

[0002] There are a number of recent developments relating to polymers made using catalysts having a single or uniform active site such as a metallocene catalyst or constrained geometry catalyst. One class of polymers made using these types of catalysts systems is polyethylene, typically low density polyethylene. In some cases the polymers may contain long chain branching. The present invention relates to high density copolymers of ethylene.

[0003] Representative of the above art are Exxon's U.S. Pat. Nos. 5,382,630 and 5,832,631 both issued Jan. 17, 1995 to Stehling et al. The patents disclose blends of linear low density polyethylene. The blend per se has a polydispersity (Mw/Mn) greater than 3 while each component in the blend has a polydispersity of less than or equal to 3 and a different average molecular weight. The 631 patent is restricted to blends having a density from 0.88 to 0.900 g/cm^3, which is well below the density of the blends of the present invention. The 630 patent claims blends having a density greater than 0.900 g/cm^3, preferably from 0.900 to 0.940 g/cm^3, which is essentially free of components having a higher average molecular weight and lower average comonomer content than that of any other component in the resin. This later feature is essentially directed to "reverse comonomer incorporation". Typically with conventional catalysts at a higher molecular weight there is a reduced tendency for the incorporation of the comonomer. (Or put the other way, the comonomer incorporation tends to be higher in the low molecular weight component of the polymers.) Additionally, the references disclose polymerizations at relatively low temperatures, such as gas phase reactions at temperatures from 50° C. to 120° C. and slurry polymerizations at temperatures up to 110° C. The references do not disclose polymerizations at temperatures greater than 120° C.

[0004] Applicants have been unable to locate any art disclosing the use of multimodal resins in the manufacture of pipe.

[0005] The EXXON patents disclose producing the blends "in situ" by reaction with a metallocene catalyst. Interestingly the patents teach the polymer may be made using a gas phase, high pressure, slurry or solution polymerization. However, the reference fails to teach a dual reactor process in which the reactors are operated at different temperatures, nor does the reference suggest polymerization temperatures greater than 120° C.

DISCLOSURE OF INVENTION

[0006] The present invention provides a multimodal polyolefin resin comprising not less than 80 weight % of ethylene and up to 20 weight % of one or more C_{3-10} alpha olefins. The said resin has a density greater than 0.940 g/cm^3; a melt index determined according to ASTM D 1238 under a load of 2.16 kg; a temperature of 190° C. greater than 0.01 g per 10 minutes; a polydispersity greater than 3.5; and a CDBI of greater than 50 comprising at least:

[0007] a) from 5 to 50 weight % of a high molecular weight component having a density greater than 0.940 g/cm^3; a weight average molecular weight greater than 250,000; a polydispersity from 1.5 to 3.5; and a short chain branch content from 0.0 to 4.4 short chains per 1000 carbon atoms in the polymer backbone; and

[0008] b) from 50 to 95 weight % of a lower molecular weight component having a density from 0.930 to 0.960 g/cm^3; a weight average molecular weight greater than 25,000; a polydispersity from 2.0 to 3.5; and a short chain branch content from 0.5 to 6.1 short chains per 1000 carbon atoms in the polymer backbone.

[0009] The present invention further provides a polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from the above composite resin.

[0010] The present invention further provides a process for preparing the above composite resin using a solution polymerization process in a series or parallel of two or more reactors at different temperatures each of which is not greater than 250° C.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

[0011] **FIG. 1** is GPC traces (molecular weight distribution) of samples of polymer in accordance with the present inventions and a HDPE sold commercially for pipe.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

[0012] As used in this specification the following words or phrases have the following meanings:

[0013] Composition distribution breadth index (CDBI) means the weight per cent of copolymer molecules having a comonomer content within 50% of the median total molar comonomer content of that component of the composite resin. The CDBI may be calculated from data obtained, in accordance with the teaching of Wild et al. *J. Poly. Sci., Poly.Phys. Ed.,* Volume 20, page 441 (1982).

[0014] Polydispersity is the ratio of the weight average molecular weight to the number average molecular weight (i.e. Mw/Mn) to any component in the composite resin or the composite resin per se.

[0015] The term "cyclopentadienyl" refers to a 5-member carbon ring having delocalized bonding within the ring and typically being bound to the active catalyst site, generally a group 4 metal (M) through covalent η^5-bonds.

[0016] The term short chain branching means the branches having less than 8 carbon atoms. This is determined by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and typically is determined as the number of branches per 1000 carbon atoms in the polymer backbone.

[0017] The term "scavenger" as used in this specification is meant to include those compounds effective for removing polar impurities from the reaction solvent. Such impurities can be inadvertently introduced with any of the polymerization reaction components, particularly with solvent, monomer and catalyst feed; and have an adverse effect on

catalyst activity and stability. It can result in a decrease or elimination of catalytic activity, particularly when an activator capable of ionizing the group 4 metal complex is also present.

[0018] Solution polymerization processes are fairly well known in the art. These processes are conducted in the presence of an inert hydrocarbon solvent typically a C_{5-12} hydrocarbon which may be unsubstituted or substituted by a C_{1-4} alkyl group such as pentane, hexane, heptane, octane, cyclohexane, methylcyclohexane and hydrogenated naphtha. An additional solvent is Isopar E (C_{8-12} aliphatic solvent made by Exxon Chemical Co.).

[0019] The polymerization may be conducted at temperatures from about 80° C. to about 250° C. Depending on the product being made this temperature may be from about 120° C. to about 250° C. for the polyethylenes. The pressure of reaction may be as high as about 15,000 psig for the older high pressure processes but normally range from about 100 to 4,500 psig.

[0020] The solution polymerization process of this invention must use at least two polymerization reactors in a series or parallel. The first polymerization reactor typically operates at a lower temperature ("cold reactor"). The polymerization temperature in the first reactor may be from about 80° C. to about 210° C., preferably from about 120° C. to 210° C. The second reactor is typically the "hot" reactor, which may be operated at temperatures of up to 250° C., preferably not less than about 160° C., and most preferably from about 180° C. to 210° C. Generally, the "hot" reactor is at least more than 15° C., typically more than 30° C., preferably more than 35° C. hotter than the cold reactor.

[0021] Both reactors are preferably "stirred reactors" (i.e. the reactors are well mixed with a good agitation system). Preferred pressures are from about 500 psi to 8,000 psi. The most preferred reaction process is a "medium pressure process", meaning that the pressure in each reactor is preferably less than about 6,000 psi (about 42,000 kiloPascals or kPa), but most preferably from about 1,500 psi to 3,000 psi (about 14,000-22,000 kPa).

[0022] Suitable olefin monomers may be ethylene and C_{3-20} alpha olefins. Preferred monomers include ethylene and C_{3-10} alpha olefins which are unsubstituted or substituted by up to two C_{1-6} alkyl radicals. Illustrative non-limiting examples of such alpha-olefins are one or more of propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene and 1-decene.

[0023] The polyethylene polymers which may be prepared in accordance with the present invention typically comprise not less than 60 weight %, preferably not less than 70 weight %, most preferably not less than 80 weight %, of ethylene and the balance one or more C_{4-10} alpha olefins, preferably selected from the group consisting of 1-butene, 1-hexene and 1-octene.

[0024] The polymer resulting from the polymerization comprises a blend of several composite resins each of which have different properties. The composite resins may be analyzed using gel permeation chromatography (GPC) analysis. However, the polymer exiting the reactor is a composite resin, therefore the resulting GPC analysis is subjected to mathematical interpretation to separate the components of the component resin. Software is available to differentiate the GPC data (curve) into its various components.

[0025] The blends or composite resins of the present invention may be multimodal comprising two or more components. Generally the composite resins are bimodal and have two polymer composite resin peaks or distributions having distinctive characteristics ("bimodal resin"). As noted above the GPC data (curves) may be separated into two or more distributions, each having a distinct weight average molecular weight and polydispersity. Direct sampling of the polymers from each reactor or other separation techniques may be necessary to determine other characteristics of the individual components in the composite resin.

[0026] The composite resin per se or in bulk will have a density greater than 0.940 g/cm^3, preferably from 0.940 to 0.960 g/cm^3, most preferably from 0.945 to 0.955 g/cm^3. Desirably, the composite resin may have a density from 0.945 to 0.950 g/cm^3. The composite resin will have a melt index determined in accordance with ASTM D 1238 under a load of 2.16 kg and at a temperature of 190° C. of at least 0.10 g/10 minutes, typically 0.10 to 0.50 g/10 minutes, preferably from 0.10 to 0.45 g/10 minutes, most preferably from 0.10 to 0.40 g/10 minutes. The composite resin should have a polydispersity greater than 3.5, typically greater than 4.0, preferably greater than 4.5, most preferably greater than 5.0. The composite resin should have a CDBI of at least 50, preferably from 70 to 95. Generally, the composite resins will be bimodal comprising from 5 to 50 weight %, preferably from 15 to 40 weight %, most preferably from about 25 to 40 weight % of the high molecular weight component. The composite resin will correspondingly comprise from 95 to 50 weight %, preferably from 85 to 60 weight %, most preferably from 75 to 60 weight % of the lower molecular weight component.

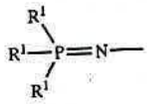
[0027] The high or higher molecular weight component of the composite resin will have a density greater than 0.940 g/cm^3, typically greater than 0.950 g/cm^3. Preferably, the density is from 0.945 to 0.960 g/cm^3, most preferably from 0.943 to 0.953 g/cm^3. The higher molecular component of the composite resin should have a weight average molecular weight greater than 250,000, typically from 325,000 to 450,000. The high molecular component of the composite resin may have a polydispersity from 1.5 to 3.5, preferably from about 2.0 to 3.5. The higher molecular weight component in the composite resin may have a short chain branch content from 0.0 to 4.4, typically less than about 3.5 short chain branches per 1000 carbon atoms in the backbone of the polymer component of the composite resin.

[0028] The lower molecular weight component of the composite resin will typically have a density greater than 0.930 g/cm^3, preferably from 0.945 to 0.960 g/cm^3, most preferably from 0.935 to 0.955 g/cm^3. Typically the higher and lower molecular weight components in the composite resin will have a difference in density of at least 0.005 g/cm^3. The lower molecular weight component should have a weight average molecular weight greater than 25,000, typically from 30,000 to 100,000, preferably from about 30,000 to about 75,000, most preferably from about 30,000 to 50,000. The low molecular weight component of the composite resin may have a polydispersity from 2.0 to 4.0, preferably from about 2.0 to 3.5. The lower molecular weight component has a short chain branching component from 0.5 to about 6.5, typically from about 0.5 to 6.1,

preferably from about 0.5 to 5.0 short chain branches per 1000 carbon atoms in the backbone of the polymer component of the composite resin.

[0029] Generally, the composite resin, if it is bimodal will comprise from about 5 to 50 weight %, typically from 15 to 40 weight %, preferably from 15 to 30 weight %, most preferably from 15 to 25 weight % of the high molecular weight component based on the total composition of the high molecular weight component. Correspondingly, the low molecular weight component of the composite resin will comprise from about 95 to 50 weight %, typically from 85 to 60 weight %, preferably from 85 to 70 weight %, most preferably from 75 to 60 weight % of the composite resin based on the total composition of the composite resin.

[0030] The catalyst used to prepare the polymers of the present invention are typically phosphinimine catalysts. That is, the catalyst has at least one phosphinime ligand defined by the formula:



[0031] wherein each R^1 is independently selected from the group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, C_{1-20} hydrocarbyl radicals which are unsubstituted by or further substituted by a halogen atom, a C_{1-8} alkoxy radical, a C_{6-10} aryl or aryloxy radical, an amido radical and a silyl radical of the formula:

$$—Si—(R^2)_3$$

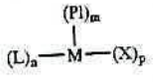
[0032] wherein each R^2 is independently selected from the group consisting of hydrogen, a C_{1-8} alkyl or alkoxy radical, C_{6-10} aryl or aryloxy radicals and a germanyl radical of the formula:

$$Ge—(R^2)_3$$

[0033] wherein R^2 is as defined above.

[0034] The preferred phosphinimines are those in which each R^1 is a hydrocarbyl radical. A particularly preferred phosphinimine is tri-(tertiary butyl) phosphinimine (i.e. where each R^1 is a tertiary butyl group).

[0035] Generally the phosphinimine catalysts are defined by the formula:



[0036] wherein M is a transition metal; Pl is a phosphinimine ligand (as described above); L is a monanionic ligand which is a cyclopentadienyl-type ligand or a bulky heteroatom ligand; X is an activatable ligand which is most preferably a simple monanionic ligand such as alkyl or a halide; m is 1 or 2; n is 0 or 1; and p is fixed by the valence of the metal M (i.e. p=the valence state of the metal—(m+n)).

[0037] In the above formula, M is a group 4 or 5 metal (where the numbers refer to columns in the Periodic Table of the Elements using IUPAC nomenclature). The preferred metals are from group 4, (especially titanium, hafnium or zirconium) with titanium being most preferred.

[0038] In the phosphinimine catalyst, L may be selected from the group of ligands consisting of cyclopentadienyl-type ligands and heteroligands.

[0039] The cyclopentadienyl-type ligands have a five-carbon ring which is bonded to the metal via eta-5 bonding (η^5-bonds). Thus, the term "cyclopentadienyl-type" includes unsubstituted cyclopentadienyl, substituted cyclopentadienyl, unsubstituted indenyl, substituted indenyl, unsubstituted fluorenyl and substituted fluorenyl. An exemplary list of substituents for a cyclopentadienyl ligand includes the group consisting of C_{1-10} hydrocarbyl radical (which hydrocarbyl substituents are unsubstituted or further substituted); a halogen atom; a C_{1-8} alkoxy radical; a C_{6-10} aryl or aryloxy radical; an amido radical which is unsubstituted or substituted by up to two C_{1-8} alkyl radicals; a phosphido radical which is unsubstituted or substituted by up to two C_{1-8} alkyl radicals; silyl radicals of the formula $—Si—(R^2)_3$; and germanyl radicals of the formula $Ge—(R^2)_3$ wherein R^2 is as defined directly above.

[0040] As used herein, the term "heteroligand" refers to a ligand which contains at least one heteroatom selected from the group consisting of boron, nitrogen, oxygen, phosphorus or sulfur. The heteroligand may be sigma or pi-bonded to the metal. Exemplary heteroligands include ketimide ligands, silicon containing ligands, amido ligands, alkoxy ligands, phosphole ligands and boron hetrocyclic ligands.

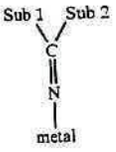
[0041] As used herein, the term "ketimide ligand" refers to a ligand which:

[0042] (a) is bonded to the transition metal via a metal-nitrogen atom bond;

[0043] (b) has a single substituent on the nitrogen atom, (where this single substituent is a carbon atom which is doubly bonded to the N atom); and

[0044] (c) has two substituents (Sub 1 and Sub 2, described below) which are bonded to the carbon atom.

[0045] Conditions a, b and c are illustrated below:



[0046] The substituents "Sub 1" and "Sub 2" may be the same or different. Exemplary substituents "Sub 1" and "Sub 2" include hydrocarbyl radicals having from 1 to 20 carbon atoms, silyl groups, amido groups and phosphido groups. For reasons of cost and convenience it is preferred that these substituents both be hydrocarbyls, especially simple alkyls and typically C_{1-6}, preferalby C_{1-4} alkyl radicals. A particularly useful substituent is the tertiary butyl radical.

[0047] As used in this specification silicone-containing heteroligands means those ligands are defined by the formula:

$$-(\mu)Si(R^3)_x(R^3)_y(R^3)_z$$

[0048] where the - denotes a bond to the transition metal and μ is sulfur or oxygen, preferably oxygen. Each R^3 is independently selected from the group consisting of C_{1-10}, typically C_{1-4} alkyl radicals. Commercially, the most readily available silicon ligands are based on the methyl and ethyl substituted silicones. In the formula x, y and z may be from 0 to 3 provided the sum of x+y+z=3.

[0049] The term "amido" is meant to convey its broad, conventional meaning. Thus, these ligands are characterized by (a) a metal-nitrogen bond; and (b) the presence of two substituents on the nitrogen atom which are independently selected from the group consisting of C_{1-8}, preferably C_{1-4} alkyl radicals or silyl radicals as defined above.

[0050] The term "alkoxy" is also intended to convey its conventional meaning. Thus, these ligands are characterized by (a) a metal oxygen bond; and (b) the presence of a linear, branched or cyclic hydrocarbyl radical bonded to the oxygen atom. Typically the hydrocarbyl radical may contain up to about 20 carbon atoms. Linear hydrocarbyl radicals may contain up to about 10 carbon atoms and be further substituted with one or more C_{1-4} alkyl substituents. The hydrocarbyl radicals may be a C_{6-10} cyclic radical which may be unsubstitued or further substituted with one or more C_{1-4} alkyl radicals. A suitable alkoxy ligand is the 2,6 di-tertiary butyl phenoxy ligand.

[0051] The boron hetrocyclic ligands are characterized by the presence of a boron atom in a closed ring ligand. This definition includes heterocyclic ligands which also contain a nitrogen atom in the ring. These ligands are well known to those skilled in the art of olefin polymerization and are fully described in the literature (see, for example, U.S. Pat. Nos. 5,637,659, 5,554,775 and the references cited therein).

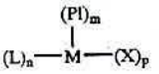
[0052] As used herein the term phosphole ligand is also meant to convey its conventional meaning. "Phospholes" are cyclic dienyl structures having four carbon atoms and one phosphorus atom in the closed ring. The simplest phosphole is C_4Ph_4 (which is analogous to cyclopentadiene with one carbon in the ring being replaced by phosphorus). The phosphole ligands may be substituted with one or more, for example, C_{1-20} hydrocarbyl radicals (which may, optionally, contain halogen substituents); phosphido radicals; amido radicals; or silyl or alkoxy radicals. Phosphole ligands are also well known to those skilled in the art of olefin polymerization and are described as such in U.S. Pat. No. 5,434,116.

[0053] The term "activatable ligand" refers to a ligand which may be activated by a cocatalyst (also referred to as an "activator") to facilitate olefin polymerization. Exemplary activatable ligands are independently selected from the group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, a C_{1-10} hydrocarbyl radical, a C_{1-10} alkoxy radical, or a C_{5-10} aryl oxide radical; each of which said hydrocarbyl, alkoxy, and aryl oxide radicals may be unsubstituted by or further substituted by a halogen atom, a C_{1-8} alkyl radical, a C_{1-8} alkoxy radical, a C_{6-10} aryl or aryloxy radical, an amido radical which is unsubstituted or substituted by up to two C_{1-8} alkyl radicals; or a phosphido radical which is unsubstituted or substituted by up to two C_{1-8} alkyl radicals.

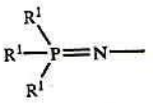
[0054] The number of activatable ligands depends upon the valence of the metal and the valence of the activatable ligand. The preferred first catalyst metals are group 4 metals in their highest oxidation state (i.e. 4^+) and the preferred activatable ligands are monoanionic (such as a halide—especially chloride or an alkyl ligand—especially a methyl ligand).

[0055] A suitable catalyst in accordance with the present invention contains a phosphinimine ligand, a cyclopentadienyl ligand and two chloride (or methyl) ligands bonded to the group 4 metal. In some instances, the metal of the first catalyst component may not be in the highest oxidation state. For example, a titanium (III) component would contain only one activatable ligand.

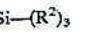
[0056] A preferred catalyst for use in accordance with the present invention is a group 4 organometallic complex in its highest oxidation state having a phosphinimine ligand, a cyclopentadienyl-type ligand and two activatable ligands. Generally a preferred catalyst has the following formula:



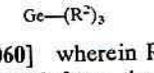
[0057] wherein: (a) M is a metal selected from Ti, Hf and Zr; (b) Pl is a phosphinimine ligand defined by the formula:



[0058] wherein each R^1 is independently selected from the group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, C_{1-20} hydrocarbyl radicals which are unsubstituted or further substituted by a halogen atom, a C_{1-8} alkoxy radical, a C_{6-10} aryl or aryloxy radical, an amido radical, a silyl radical of the formula:



[0059] wherein each R^2 is independently selected from the group consisting of a hydrogen, a C_{1-8} alkyl or alkoxy radical, C_{6-10} aryl or aryloxy radicals, and a germanyl radical of the formula:



[0060] wherein R^2 is as defined above; (c) L is a ligand selected from the group consisting of cyclopentadienyl, substituted cyclopentadienyl, indenyl, substituted indenyl, fluorenyl or substituted fluorenyl; (d) X is an activatable ligand preferably selected from the group consisting of a halide atom and a C_{1-4} alkyl ligand or radical, most preferably selected from the group consisting of a chloride atom, a methyl radical and an ethyl radical; and wherein m is 1, n is 1 and p is 2.

[0061] Generally the catalysts of the present invention are used in an amount to provide less than 1.5, preferably less than 1.0, most preferably less than 0.5 parts per million (ppm) of transition metal based on the total weight of the reactor contents. Typically the same or different catalysts are added to the cold and hot reactors independently. In some circumstances it may be possible to add a larger amount of

catalyst to the cold reactor and have residual catalyst react in the subsequent hot reactor.

[0062] The catalyst components described above are used in combination with at least one cocatalyst (or "activator") to form an active catalyst system for olefin polymerization. Suitable activators include alumoxanes and ionic activators which are described in more detail below.

[0063] The activator may be selected from the group consisting of aluminum alkyl activators, aluminoxane activators and ionic activators. Typical aluminum activators have the formula R_aAlX_b where R is a C_{1-8}, preferably C_{1-4} alkyl or alkoxy radical and X is a halogen and a+b=3. Suitable aluminum alkyl activators include tri methyl aluminum (TMA), diethyl aluminum chloride (DEAC), ethyl aluminum dichloride, and the like.

[0064] The alumoxane activator may be of the formula:

$(R^4)_2AlO(R^4AlO)_mAl(R^4)_2$

[0065] wherein each R^4 is independently selected from the group consisting of C_{1-20} hydrocarbyl radicals and m is from 0 to 50, preferably R^4 is a C_{1-4} alkyl radical and m is from 5 to 30. Methylalumoxane (or "MAO") in which each R is a methyl is a preferred alumoxane.

[0066] Alumoxanes are well known as cocatalysts, particularly for metallocene-type catalysts. Alumoxanes are also readily available articles of commerce.

[0067] The use of an alumoxane cocatalyst generally requires a molar ratio of aluminum to the transition metal in the catalyst from 20:1 to 1000:1. Preferred ratios are from 50:1 to 250:1.

[0068] So-called "ionic activators" are also well known for metallocene catalysts as described in U.S. Pat. No. 5,198,401 (Hlatky and Turner) and U.S. Pat No. 5,132,380 (Stevens and Neithamer). Preferred ionic activators are boron-containing ionic activators as described below.

[0069] The boron activator may be selected from the group of boron compounds consisting of:

[0070] (i) compounds of the formula $[R^5]^+[B(R^7)_4]^-$ wherein B is a boron atom, R^5 is a aromatic hydrocarbyl (e.g. triphenyl methyl cation) and each R^7 is independently selected from the group consisting of phenyl radicals which are unsubstituted or substituted with from 3 to 5 substituents selected from the group consisting of a fluorine atom; a C_{1-4} alkyl or alkoxy radical which is unsubstituted or substituted by a fluorine atom; and a silyl radical of the formula $-Si-(R^9)_3$ wherein each R^9 is independently selected from the group consisting of a hydrogen atom and a C_{1-4} alkyl radical; and

[0071] (ii) compounds of the formula $[(R^8)_tZH]^+[B(R^7)_4]^-$ wherein B is a boron atom, H is a hydrogen atom, Z is a nitrogen atom or phosphorus atom, t is 2 or 3, R^8 is selected from the group consisting of C_{1-8} alkyl radicals; a phenyl radical which is unsubstituted or substituted by up to three C_{1-4} alkyl radicals; or one R^8 taken together with the nitrogen atom may form an anilinium radical, and R^7 is as defined above; and

[0072] (iii) compounds of the formula $B(R^7)_3$ wherein R^7 is as defined above.

[0073] In the above compounds, preferably R^7 is a pentafluorophenyl radical, R^5 is a triphenylmethyl cation, Z is a nitrogen atom and R^8 is a C_{1-4} alkyl radical or R^8 taken together with the nitrogen atom forms an anilinium radical which is substituted by two C_{1-4} alkyl radicals.

[0074] The "ionic activator" may abstract one or more activatable ligands so as to ionize the catalyst center into a cation but not to covalently bond with the catalyst; and to provide sufficient distance between the catalyst and the ionizing activator permitting a polymerizable olefin to enter the resulting active site.

[0075] Examples of ionic activators include:

[0076] triethylammonium tetra(phenyl)boron,

[0077] tripropylammonium tetra(phenyl)boron,

[0078] tri(n-butyl)ammonium tetra(phenyl)boron,

[0079] trimethylammonium tetra(p-tolyl)boron,

[0080] trimethylammonium tetra(o-tolyl)boron,

[0081] tributylammonium tetra(pentafluorophenyl-)boron,

[0082] tripropylammonium tetra(o,p-dimethylphenyl)boron,

[0083] tributylammonium tetra(m,m-dimethylphenyl)boron,

[0084] tributylammonium tetra(p-trifluoromethylphenyl)boron,

[0085] tributylammonium tetra(pentafluorophenyl-)boron,

[0086] tri(n-butyl)ammonium tetra(o-tolyl)boron,

[0087] N,N-dimethylanilinium tetra(phenyl)boron,

[0088] N,N-diethylanilinium tetra(phenyl)boron,

[0089] N,N-diethylanilinium tetra(phenyl)n-butylboron,

[0090] N,N-2,4,6-pentamethylanilinium tetra(phenyl)boron,

[0091] di-(isopropyl)ammonium tetra(pentafluorophenyl)boron,

[0092] dicyclohexylammonium tetra(phenyl)boron,

[0093] triphenylphosphonium tetra(phenyl)boron,

[0094] tri(methylphenyl)phosphonium tetra(phenyl-)boron,

[0095] tri(dimethylphenyl)phosphonium tetra(phenyl)boron,

[0096] tropillium tetrakispentafluorophenyl borate,

[0097] triphenylmethylium tetrakispentafluorophenyl borate,

[0098] benzene (diazonium) tetrakispentafluorophenyl borate,

[0099] tropillium phenyltrispentafluorophenyl borate,

[0100] triphenylmethylium phenyltrispentafluorophenyl borate,

[0101] benzene (diazonium) phenyltrispentafluorophenyl borate,

[0102] tropillium tetrakis (2,3,5,6-tetrafluorophenyl) borate,

[0103] triphenylmethylium tetrakis (2,3,5,6-tetrafluorophenyl) borate,

[0104] benzene (diazonium) tetrakis (3,4,5-trifluorophenyl) borate,

[0105] tropillium tetrakis (3,4,5-trifluorophenyl) borate,

[0106] benzene (diazonium) tetrakis (3,4,5-trifluorophenyl) borate,

[0107] tropillium tetrakis (1,2,2-trifluoroethenyl) borate,

[0108] triphenylmethylium tetrakis (1,2,2-trifluoroethenyl) borate,

[0109] benzene (diazonium) tetrakis (1,2,2-trifluoroethenyl) borate,

[0110] tropillium tetrakis (2,3,4,5-tetrafluorophenyl) borate,

[0111] triphenylmethylium tetrakis (2,3,4,5-tetrafluorophenyl) borate, and

[0112] benzene (diazonium) tetrakis (2,3,4,5-tetrafluorophenyl) borate.

[0113] Readily commercially available ionic activators include:

[0114] N,N-dimethylaniliniumtetrakispentafluorophenyl borate,

[0115] triphenylmethylium tetrakispentafluorophenyl borate, and

[0116] trispentafluorophenyl borane.

[0117] If the activator is aluminum alkyl the ratio of Al:Transition metal is 5-200:1, preferably 10-40:1.

[0118] If the group 4 metal complex is activated with a combination of an alkylating agent (other than aluminoxane) and a compound capable of ionizing the group 4 metal complex, then the molar ratios of group 4 metal:metal in the alkylating agent; metalloid (i.e. boron or phosphorus) in the activator capable of ionizing the group 4 metal complex (e.g. boron) may range from 1:1:1 to 1:10:5. Preferably, the alkylating activator is premixed/reacted with the group 4 metal complex and the resulting alkylated species is then reacted with the activator capable of ionizing the group 4 metal complex.

[0119] In the solution polymerization process the monomers are dissolved/dispersed in the solvent either prior to being fed to the first reactor or for gaseous monomers, the monomer may be fed to the reactor so that it will dissolve in the reaction mixture. Prior to mixing the solvent and monomers are generally purified to remove potential catalyst poisons such as water, oxygen or metal impurities. The feedstock purification follows standard practices in the art (e.g. molecular sieves, alumina beds and oxygen removal catalysts are used for the purification of monomers). The solvent itself (e.g. methyl pentane, cyclohexane, hexane or toluene) is preferably treated in a similar manner. The feedstock may be heated or cooled prior to feeding to the first reactor. Additional monomers and solvent may be added to the second reactor and then it may be heated or cooled.

[0120] Generally, the catalyst components may be premixed in the solvent for the reaction or fed as separate streams to each reactor. In some instances premixing it may be desirable to provide a reaction time for the catalyst components prior to entering the reaction. Such an "in line mixing" technique is described in a number of patents in the name of DuPont Canada Inc. (e.g. U.S. Pat. No. 5,589,555 issued Dec. 31, 1996).

[0121] The residence time in each reactor will depend on the design and the capacity of the reactor. Generally, the reactors should be operated under conditions to achieve a thorough mixing of the reactants. In addition, it is preferred that from 20 to 60 weight % of the final polymer is polymerized in the first reactor, with the balance being polymerized in the second reactor. In a highly preferred embodiment, the first polymerization reactor has a smaller volume than the second polymerization reactor. On leaving the reactor system the solvent is removed and the resulting polymer is finished in a conventional manner.

[0122] Typically in the process of the present invention, the comonomer incorporation will be higher in the lower molecular weight component resins of the present invention than in the higher molecular weight component.

[0123] The resulting polymer is typically compounded either by the manufacturer or the converter (e.g. the company converting the resin pellets into the final pipe). The polyolefin may contain fillers, pigments and other additives. Typically the fillers are inert additives such as clay, talc, TiO_2 and calcium carbonate which may be added to the polyolefin in amounts of up to about 50 weight %, preferably less than 30 weight %. The polyolefin may contain typical amounts of antioxidants and heat and light stabilizers such as combinations of hindered phenols and one or more of phosphates, phosphites and phosphonites typically in amounts of less than 0.5 weight % based on the weight of the polyolefin. Pigments such as carbon black may also be added to the polyolefin in small amounts.

[0124] In the manufacture of pipe and other products, the polyolefin resin may contain a nucleating agent in amounts from about 1,500 to about 10,000 parts per million (ppm) based on the weight of the polyolefin. Preferably the nucleating agent is used in amounts from 2,000 to 8,000 ppm, most preferably from 2,000 to 5,000 ppm based on the weight of the polyolefin.

[0125] The nucleating agent may be selected from the group consisting of dibenzylidene sorbitol, di (p-methyl benzylidene) sorbitol, di (o-methyl benzylidene) sorbitol, di (p-ethylbenzylidene) sorbitol, bis (3,4-dimethyl benzylidene) sorbitol, bis (3,4-diethylbenzylidene) sorbitol and bis trimethylbenzylidene) sorbitol. One commercially available nucleating agent is bis (3,4-dimethyl benzylidene) sorbitol.

[0126] The polyethylene and the components for the pipe may be dry blended and then passed through an extruder, most preferably a high shear mixing extruder having an annular die and a mandrel to extrude the polyethylene into

a pipe. Generally, the extruder will be operated at a temperature from about 200 to 280° C., preferably from about 230 to 250° C.

[0127] The present invention will now be illustrated by the following non-limiting examples.

EXAMPLES

Polymer Preparation

[0128] The examples illustrate the continuous solution copolymerization of ethylene and octane and medium pressure. The inventive examples used a first reactor which operated at a relatively low temperature (see Table 1). The first reactor pressure was about 17,000 kPa (about 2.5×10^3 psi), and the second reactor pressure was marginally lower (to facilitate flow from the first to second reactor). The contents from this reactor flowed into a larger, second polymerization reactor. (In a comparative experiment, only the second polymerization reactor was used.)

[0129] The first reactor had a volume of 12 liters and the second reactor had a volume of 24 liters. Both reactors were agitated to ensure good mixing of the reactor contents.

[0130] The process was continuous in all feed streams (i.e. solvent which was methyl pentane, monomers and catalyst systems) and in the removal of product monomer were purified prior to addition to the reactor using conventional feed preparation systems (such as contact with various absorption media to remove impurities such as water, oxygen and polar contaminants).

[0131] The reactor feeds were pumped to the reactors at the flow rates shown in Table 1. Ethylene and octane flows are described directly (kg/hr) and the total feed (kg/hr) further includes the solvent.

[0132] The catalyst used in all experiments was a titanium (IV) complex having one cyclopentadienyl ligand, two chloride ligands and one tri (tertiary butyl) phosphinimine ligand (referred to in Table 1 as "$CpTiNP(^tBu)_3Cl_2$"). The amount of catalyst feed to the reactor (expressed as moles of titanium) is shown in Table 1.

[0133] The cocatalysts were commercially available alumoxanes and a commercially available borate. More specifically, a PMAO-IP (purchased from Akzo-Nobel) and triphenylmethylium tetrakispentafluorophenyl borate (purchased from Asahi Glass, referred to as "$Ph_3CB(C_6F_5)_4$") was used in all experiments. The amount of aluminum and boron fed to each reactor is expressed as a mole ratio basis relative to the titanium contained in the catalyst.

[0134] Polymer properties were measured using test methods described below:

[0135] Melt index ("MI") measurements are conducted according to ASTM method D-1238.

[0136] Polymer densities are measured using ASTM D-1928.

[0137] Molecular weights were analyzed by gel permeation chromatography (GPC), using an instrument sold under the tradename "Waters 150 C", with 1,2,4-trichlorobenzene as the mobile phase at 140° C. The samples were prepared by dissolving the polymer in this solvent and were run without filtration. Molecular weights are expressed as polyethylene equivalents with a relative standard deviation of 2.9% for the number average molecular weight ("Mn") and 5.0% for the weight average molecular weight ("Mw").

[0138] In each example the catalyst is $CpTiNP(^tBu)_3Cl_2$, the cocatalyst is PMAO-IP (Akzo-Nobel) and the activator is $Ph_3C\ B(C_6F_5)_4$ (Asahi Glass). The catalyst and activator were mixed just before entering the reactor at ambient temperature (e.g. about 20-25° C. and then contacted the cocatalyst in the reactor.

[0139] The term Stress Exponent ("$S.E_x$") is calculated by

$$\frac{\log(I_6/I_2)}{\log(3)}.$$

[0140] Melt index measurements are carried out at 190° C. as defined under ASTM D1238-94a, wherein I_2 refers to an applied weight of 2.16 kg (including plunger) and I_6 refers to a proprietary modification of the method using an applied weight of 6.48 kg (including plunger).

[0141] On exiting the second reactor, excess polar compound is added to prevent further reaction.

[0142] The polymerization conditions and results are set forth in Table 1 below.

TABLE 1

Sample #	10775	10764	HD-2007-H
MI	0.37	0.40	0.08
I21	46.7	81.6	8.5
MFR (I21/MI)	125	202	106
Stress Exponent ($S.E_x$)	1.60	1.97	
Density	0.9476	0.9518	0.947
Mn/1000	11.8	12.5	
Mw/1000	116.8	114.9	
Mw/Mn	9.90	9.19	
Reactor 1			
Ethylene (kg/hr)	40	30	
1-octene (kg/hr)	11	8	
Hydrogen (g/hr)	0	0	
Temperature (° C.)	147	142	
Total Flow (kg/hr)	356	322	
Ti (micromol/l)	0.15	0.15	
Al/Ti (mol/mol)	40	40	
B/Ti (mol/mol)	1.1	1.1	
Reactor 2			
Ethylene (kg/hr)	65	65	
1-octene (kg/hr)	0	0	
Hydrogen (g/hr)	12.8	13.0	
Temperature (° C.)	197	195	
Total Flow (kg/hr)	708	679	
Ti (micromol/l)	0.8	0.8	
Al/Ti (mol/mol)	45	45	
B/Ti (mol/mol)	1.2	1.2	

[0143] A sample of the resin produced was subject to TREF analysis at 88-98° C. and 90-98° C. to separate the sample into a high molecular weight portion and a low molecular weight portion. The TREF analysis also enables one to calculate CDBI. The results are set forth below:

HMWt Component 1	
TREF Elution Temp (° C.)	90–98
SC Branch Content	0.0 to 4.4 SCB's per 1000 backbone carbon atoms
Density	0.965 to 0.945
LMWt Component 2	
TREF Elution Temp (° C.)	88–98
SC Branch Content	0.5 to 6.1 SCB's per 1000 backbone carbon atoms
Density	0.960 to 0.940

[0144] A GPC was taken of the samples produced above together with NOVAPOL HD-2007-H. This is shown in **FIG. 1**. The curves for PS 10764 and PS 10775 were mathematically deconvoluted to determine the Mw, Mn and Mw/Mn for each component. The results are set forth below:

Results of Dec nvolution of the Molecular Weight Distribution

	Property	PS-10775	PS-10764
Low MW Component	Mn	10000	10500
	Mw	25000	23500
	Pd	2.5	2.25
	Weight fraction, %	69	73
High MW Component	Mn	208000	247000
	Mw	333000	382000
	Pd	1.6	1.55
	Weight fraction, %	31	27

[0145] Pipe Examples

[0146] The resulting polymer together with standard high density polyethylene were extruded into pipe samples. The samples were subject to stress testing as noted in the specification. The results of the testing for the two experimental polymers and a standard HDPE (NOVAPOL HD-2007-H) are set in Table 2 below.

TABLE 2

Hoop Stress (psi)	PS-10764	PS-10775 Failure Time (hour)	HD-2007-H
1000	58D	2D	
975	116D		
950	988B	26D	40D
			47D
			76D
925	1684B	169D	79B
			242B
			192B
900	2004B	2896B	115B
			375B
875		3466B	298B
			265B
850	3204B	5929NF	
825			1007B
			1322B
800	3641B	6218NF	

Note:
B, D and NF denote brittle or ductile failure modes and not failed specimens, respectively.

[0147] The results of the tests show superior resistance to slow crack growth resulting in brittle failure at elevated temperature compared to the standard HDPE. The longer time that corresponds to the ductile-brittle failure transition may be indicative of the increased value of the hydrostatic design basis at high temperature.

INDUSTRIAL APPLICABILITY

[0148] The polyolefin pipes produced according to this invention have better durability and are useful for the transport of natural gas and potable water.

1. A multimodal polyolefin resin comprising not less than 80 weight % of ethylene and up to 20 weight % of one or more C_{3-10} alpha olefins, said composite resin having a density greater than 0.940 g/cm^3; a melt index determined according to ASTM D 1238 under a load of 2.16 kg and a temperature of 190° C. greater than 0.01 g/10 minutes, a polydispersity greater than 3.5, and a CDBI of greater than 50 comprising at least:

a) from 5 to 50 weight % of a high molecular weight component having a density greater than 0.940 g/cm^3; a weight average molecular weight greater than 250,000; a polydispersity from 1.5 to 3.5; and a short chain branch content from 0.0 to 4.4 short chains per 1000 carbon atoms in the polymer backbone; and

b) from 50 to 95 weight % of a lower molecular weight component having a density from 0.930 to 0.960 g/cm^3; a weight average molecular weight greater than 25,000; a polydispersity from 2.0 to 3.5; and a short chain branch content from 0.5 to 6.1 short chains per 1000 carbon atoms in the polymer backbone.

2. The multimodal polyolefin resin according to claim 1, having a melt index determined according to ASTM D 1238 under a load of 2.16 kg and a temperature of 190° C. from 0.10 to 0.50 g/10 minutes.

3. The multimodal polyolefin resin according to claim 2, having a polydispersity greater than 5.

4. The multimodal polyolefin resin according to claim 3, which is a bimodal polyolefin resin.

5. The bimodal polyolefin resin according to claim 4, wherein the high molecular weigh component is present in an amount from 15 to 40 weight % based on the total weight of the resin.

6. The bimodal polyolefin resin according to claim 5, wherein the low molecular weight component is present in an amount from 85 to 60 weight % based on the total weight of the resin.

7. The bimodal polyolefin resin according to claim 6, having a CDBI from 70 to 95.

8. The bimodal polyolefin resin according to claim 7, having a density from 0.940 to 0.955 g/cm^3.

9. The bimodal polyolefin resin according to claim 8, having a melt index determined according to ASTM D 1238 under a load of 2.16 kg and a temperature of 190° C. from 0.10 to 0.50 g per 10 minutes.

10. The bimodal polyolefin resin according to claim 9, having a polydispersity greater than 5.

11. The bimodal polyolefin resin according to claim 10, having a CDBI from 75 to 80.

12. The bimodal polyolefin resin according to claim 11, having a density from 0.945 to 0.950 g/cm^3.

13. The bimodal polyolefin resin according to claim 12, having a melt index determined according to ASTM D 1238 under a load of 2.16 kg and a temperature of 190° C. from 0.10 to 0.40 g/10 minutes.

14. The bimodal polyolefin resin according to claim 13, having a polydispersity greater than 5.

15. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 1.

16. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 2.

17. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 3.

18. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 4.

19. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 5.

20. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 6.

21. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 7.

22. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 8.

23. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 9.

24. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 10.

25. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 11.

26. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 12.

27. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 8020 C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 13.

28. A polyolefin pipe having a hydrostatic design basis at 23° C. of equal or greater than 1250 psi and a ductile-brittle failure transition of at least 2000 hours when measured at 80° C. under a minimum hoop stress of 900 psi prepared from a composite resin according to claim 14.

29. The polyolefin composition according to claim 4, wherein the comonomer is selected from the group consisting of butene, hexene and octene.

30. The polyolefin composition according to claim 29, prepared using a solution polymerization process in a series or parallel of two or more reactors at different temperatures each of which is not greater than 250° C.

31. The polyolefin composition according to claim 30, wherein at least one reactor in said solution polymerization process uses a single site catalyst.

32. The polyolefin composition according to claim 31, wherein said solution polymerization process uses two reactors and single site catalysts are used in each reactor.

33. The polyolefin composition according to claim 32, wherein one reactor is operated at a temperature from 140 to 160° C. and the other reactor is operated at a temperature of not less than 180° C.

* * * * *

United States Patent [19]

Bailey et al.

[11] **Patent Number: 4,461,873**

[45] **Date of Patent: Jul. 24, 1984**

[54] **ETHYLENE POLYMER BLENDS**

[75] Inventors: **Fay W. Bailey; William M. Whitte,** both of Bartlesville, Okla.

[73] Assignee: **Phillips Petroleum Company,** Bartlesville, Okla.

[21] Appl. No.: **391,056**

[22] Filed: **Jun. 22, 1982**

[51] **Int. Cl.**[3] C08L 23/04; C08L 23/06; C08L 23/08

[52] **U.S. Cl.** **525/240**

[58] **Field of Search** 525/240

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

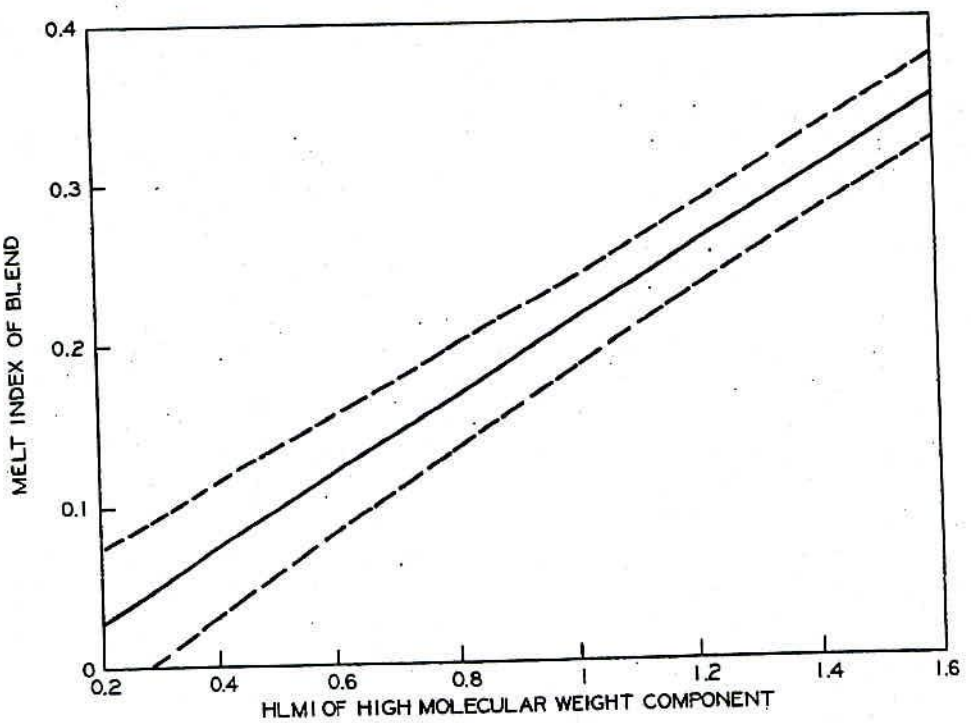
3,280,220 10/1966 Nelson 525/240
3,340,328 9/1967 Brindell et al. 525/240
4,230,831 10/1980 Sakurai et al. 525/240

Primary Examiner—Carman J. Seccuro

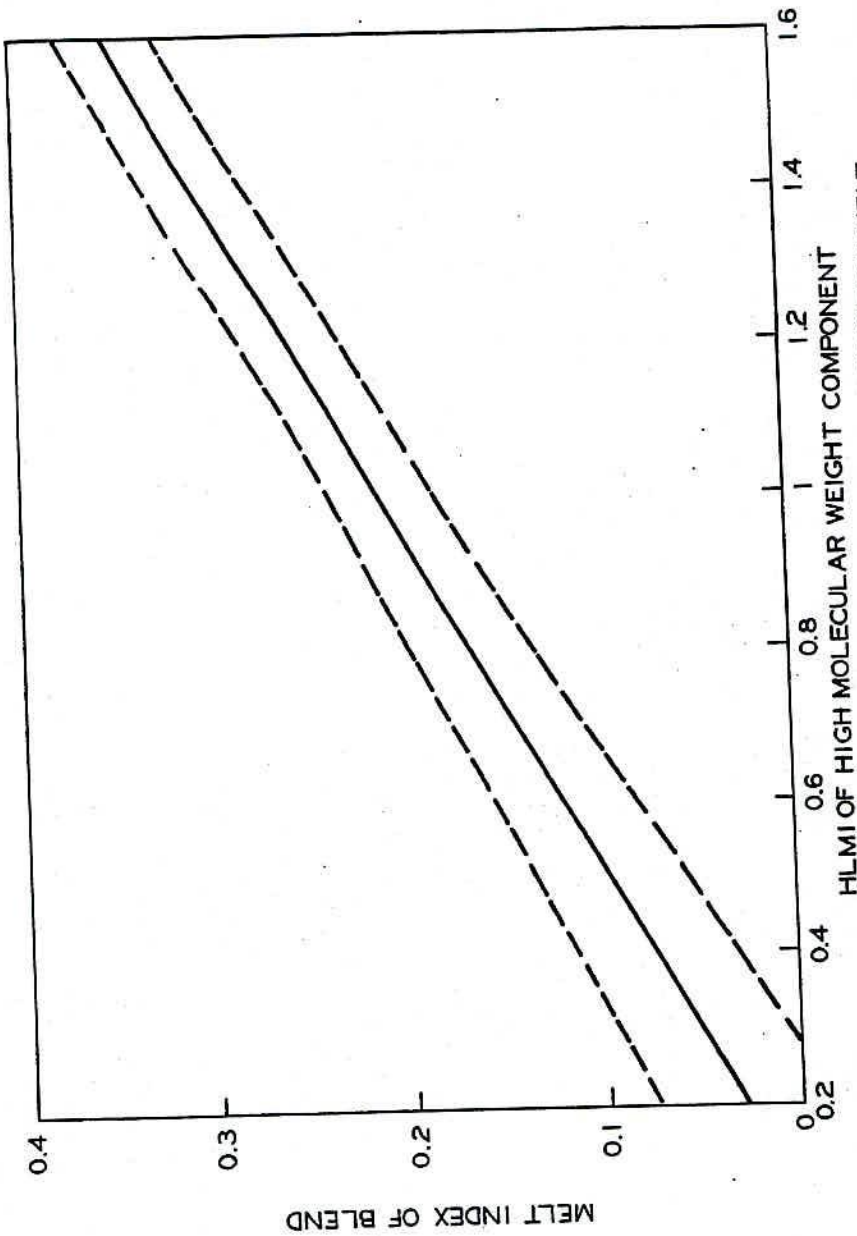
[57] **ABSTRACT**

Ethylene polymer blends of a high molecular weight ethylene polymer, preferably an ethylene-mono-1-olefin copolymer, and a low molecular weight ethylene polymer preferably an ethylene homopolymer, both preferably with narrow molecular weight distribution and low levels of long chain branching exhibit excellent film properties and good environmental stress crack behavior superior to that expected for polyethylene of comparable density and melt flow. These resins are useful for the manufacture of film or in blow molding techniques, the production of pipes and wire coating.

14 Claims, 9 Drawing Figures

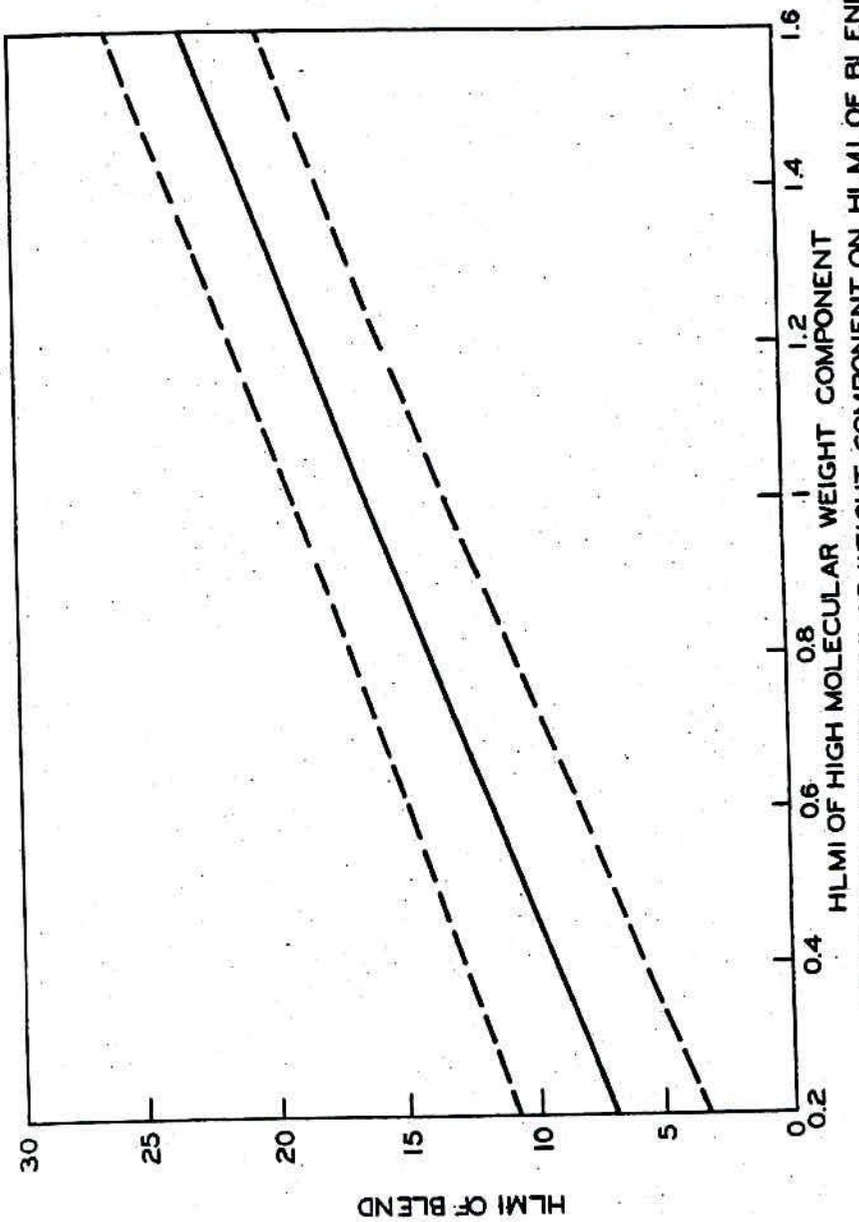


EFFECT OF HLMI OF HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPONENT ON MELT INDEX OF BLEND. CONCENTRATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMER IS 52%. DASHED LINES ARE 95% CONFIDENCE INTERVALS.



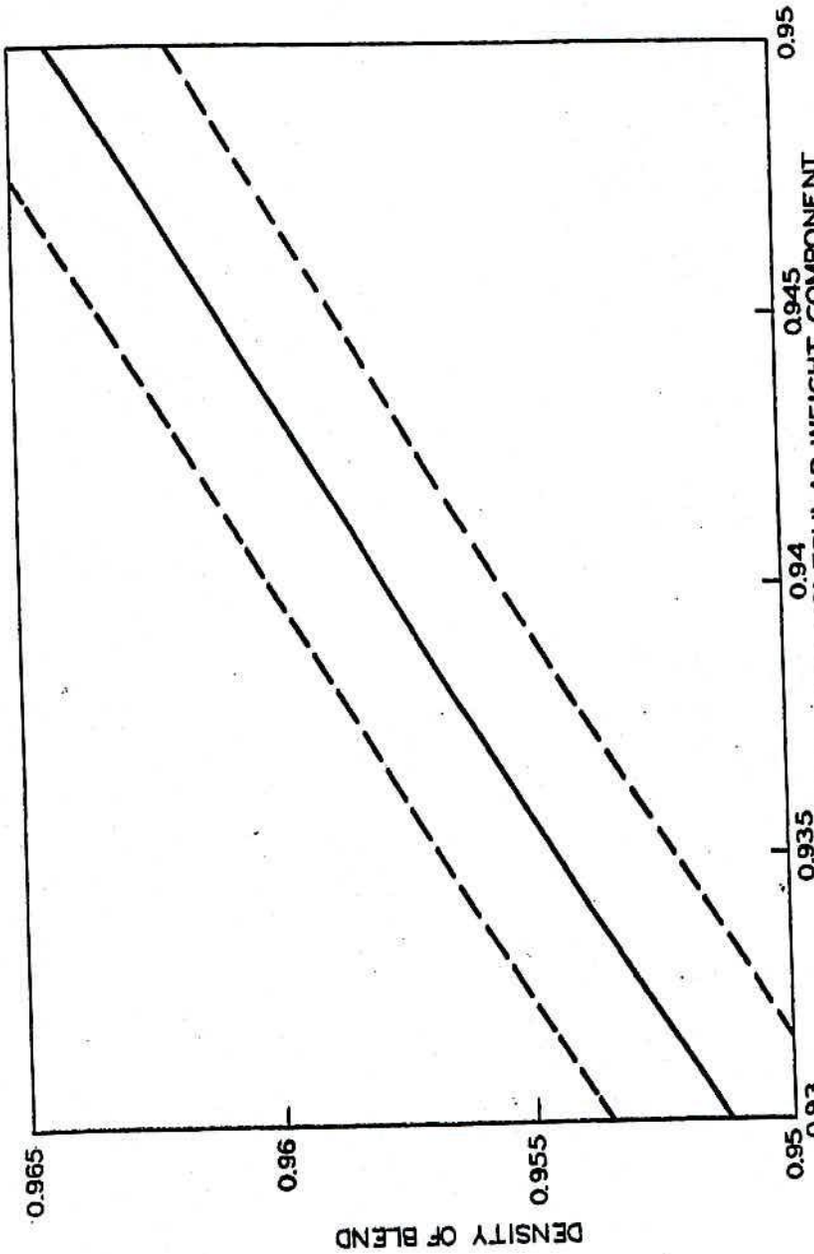
EFFECT OF HLMI OF HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPONENT ON MELT INDEX OF BLEND. CONCENTRATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMER IS 52%. DASHED LINES ARE 95% CONFIDENCE INTERVALS.

FIG. 1



EFFECT OF HLMI OF HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPONENT ON HLMI OF BLEND. CONCENTRATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMER IS 52%. MELT INDEX OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYMER IS 250. DASHED LINES ARE 95% CONFIDENCE INTERVALS.

FIG. 2



EFFECT OF DENSITY OF HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPONENT ON DENSITY OF BLEND CONCENTRATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMER IS 52%. DENSITY OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYMERS IS 0.970. DASHED LINES ARE 95% CONFIDENCE INTERVALS.

FIG. 3

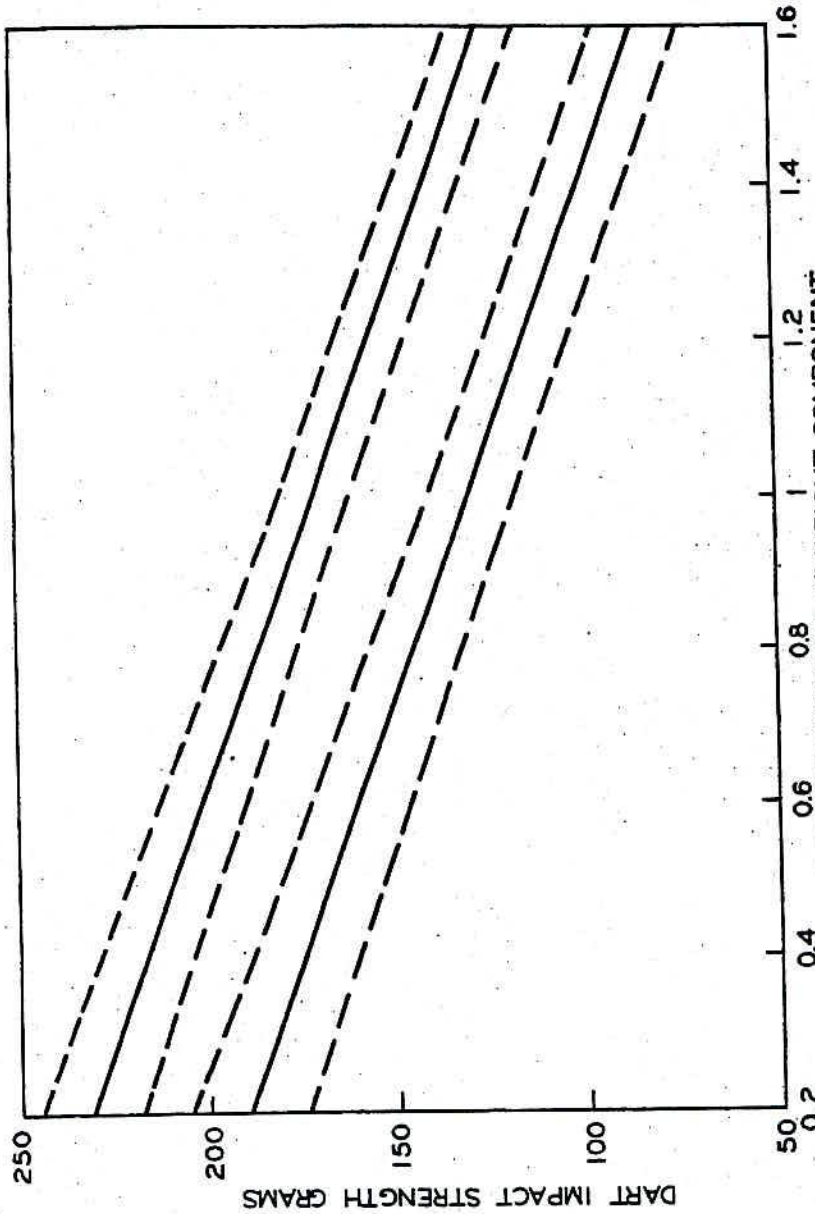
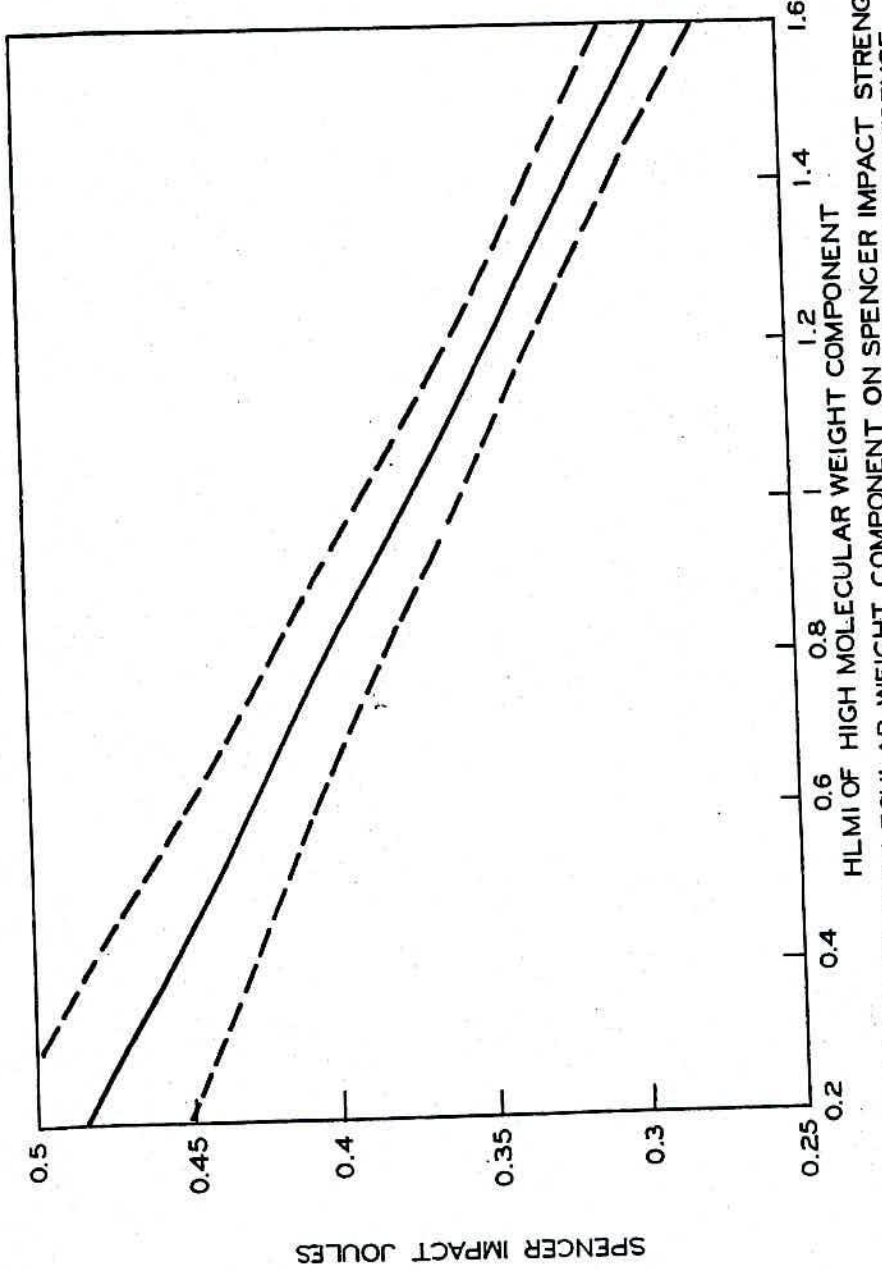


FIG. 4

EFFECTS OF HLMI AND DENSITY OF HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPONENT ON DART IMPACT STRENGTH OF 1 MIL BLOWN FILM(4:1BUR) MADE FROM BLEND. CONCENTRATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMER IS 52%. MELT INDEX AND DENSITY OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYMER ARE 250 AND 0.970. DENSITY OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMER IS 0.930 FOR UPPER CURVE AND 0.950 FOR LOWER CURVE. DASHED LINES ARE 95% CONFIDENCE INTERVALS.

BNSDOCID: <US_____4461873A1_I_>



EFFECT OF HLMI OF HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPONENT ON SPENCER IMPACT STRENGTH OF 1 MIL BLOWN FILM(4:1 BUR) MADE FROM BLEND. DASHED LINES ARE 95% CONFIDENCE INTERVALS.

FIG. 5

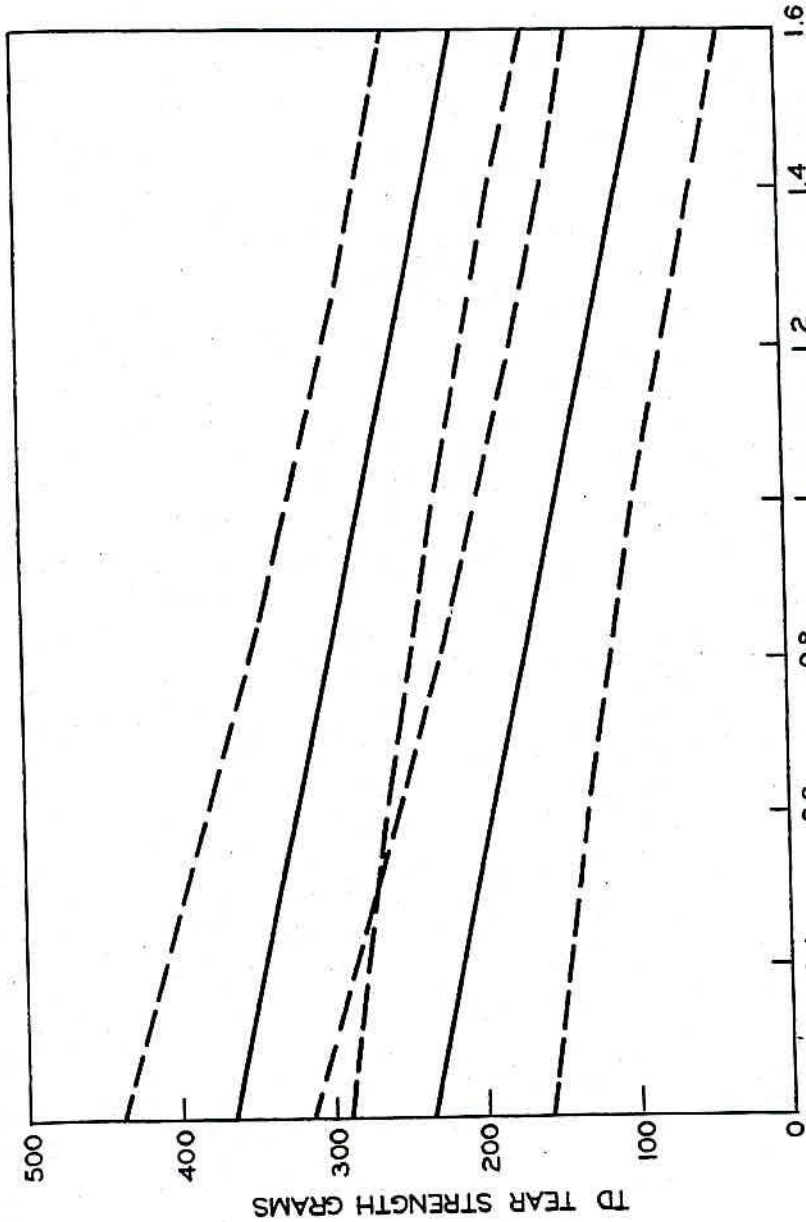


FIG. 6

EFFECT OF HLMI AND DENSITY OF HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPONENT ON ELMENDORF TD TEAR STRENGTH OF 1 MIL BLOWN FILM (4:1 BUR) MADE FROM BLEND. CONCENTRATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMER IS 52%. MELT INDEX AND DENSITY OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYMER ARE 250 AND 0.970. DENSITY OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMER IS 0.930 FOR UPPER CURVE AND 0.950 FOR LOWER CURVE. DASHED LINES ARE 95% CONFIDENCE INTERVALS.

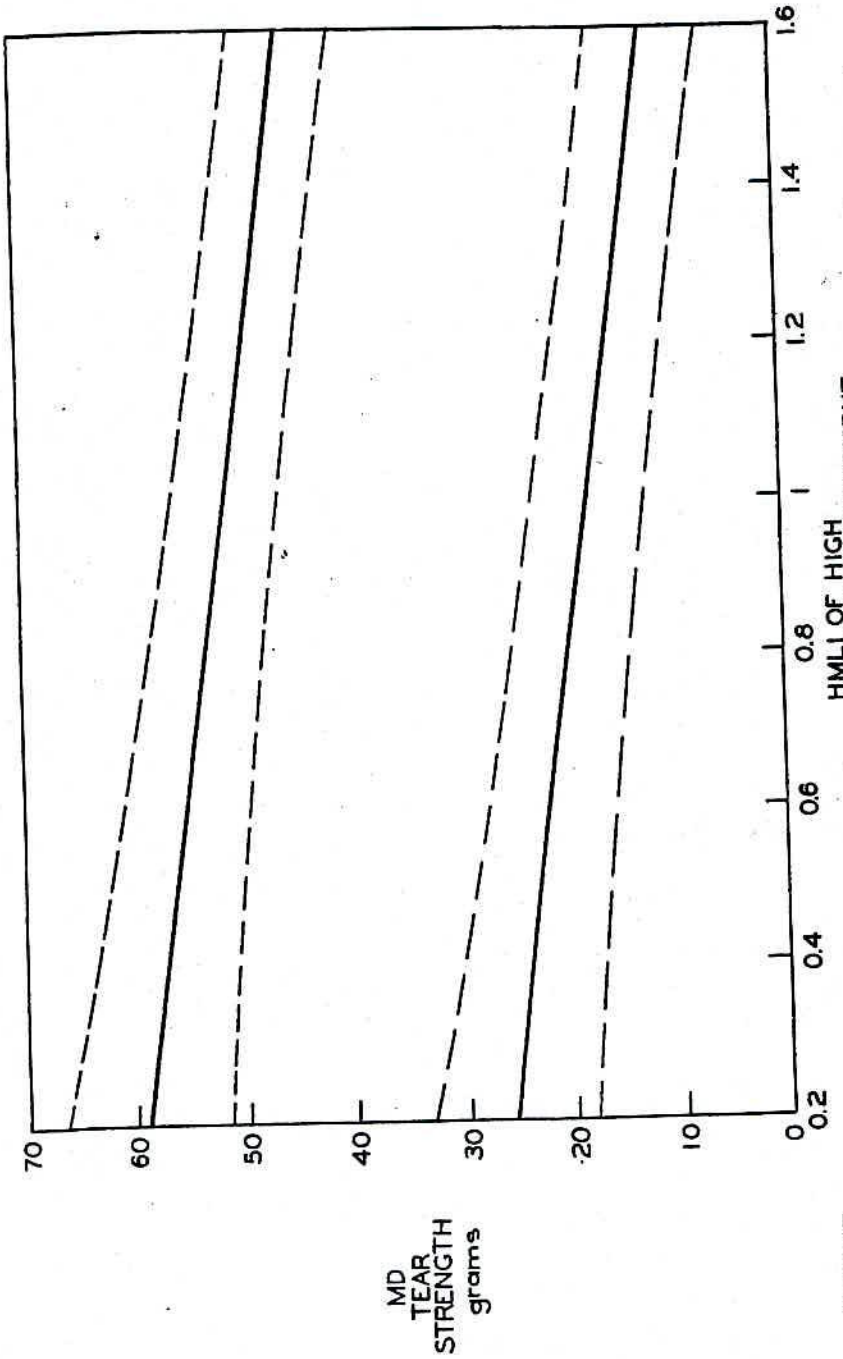


FIG. 7

EFFECT OF HLMI AND DENSITY OF HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPONENT ON ELMENDORF MD TEAR STRENGTH OF 1 MIL BLOWN FILM (4:1 BUR) MADE FROM BLEND. CONCENTRATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMER IS 52%. MELT INDEX AND DENSITY OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYMER ARE 250 AND 0.970. DENSITY OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMER IS 0.930 FOR UPPER CURVE AND 0.950 FOR LOWER CURVE. DASHED LINES ARE 95% CONFIDENCE INTERVALS.

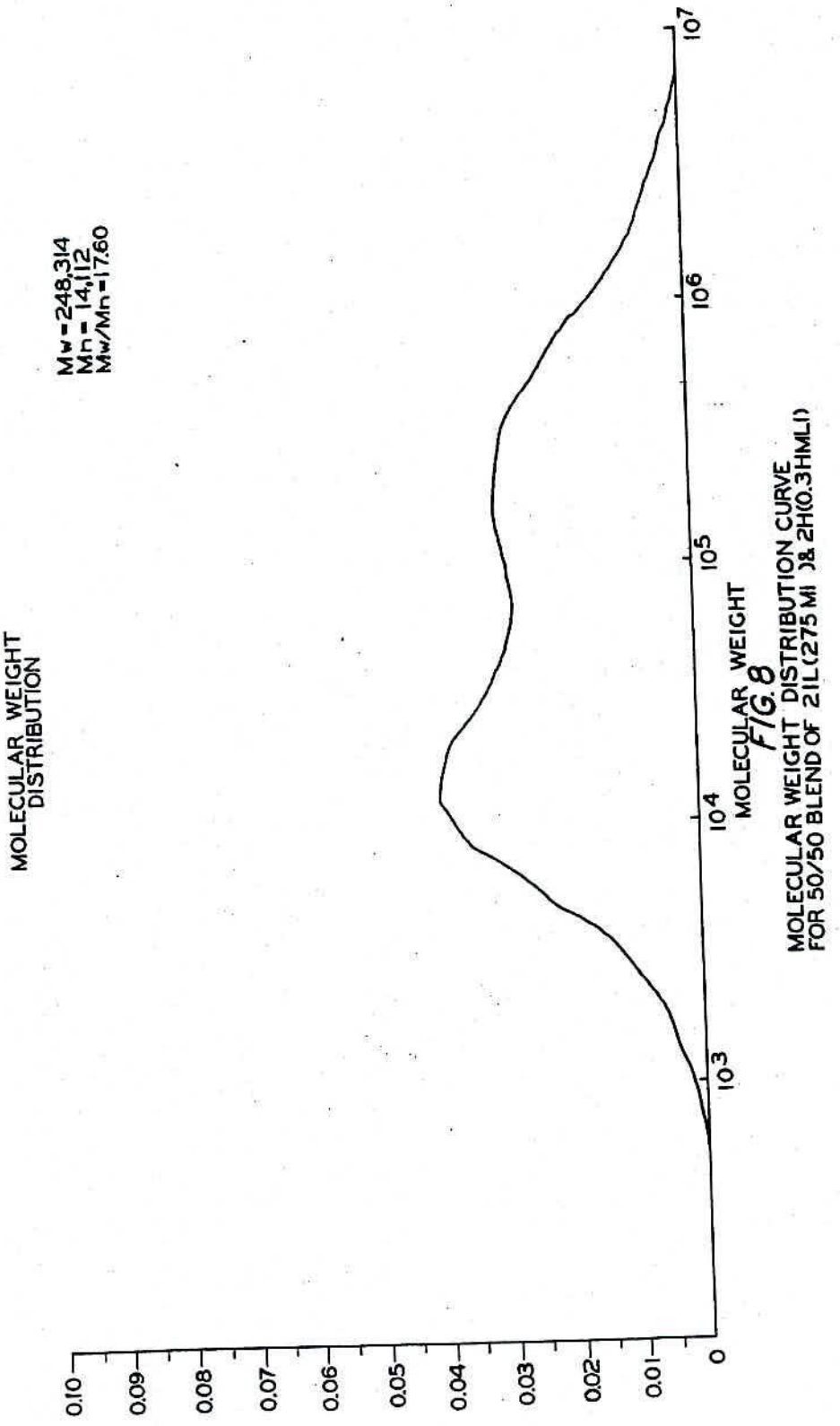


FIG 8

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION CURVE FOR 50/50 BLEND OF 21L(275 MI)& 2H(0.3HMLI)

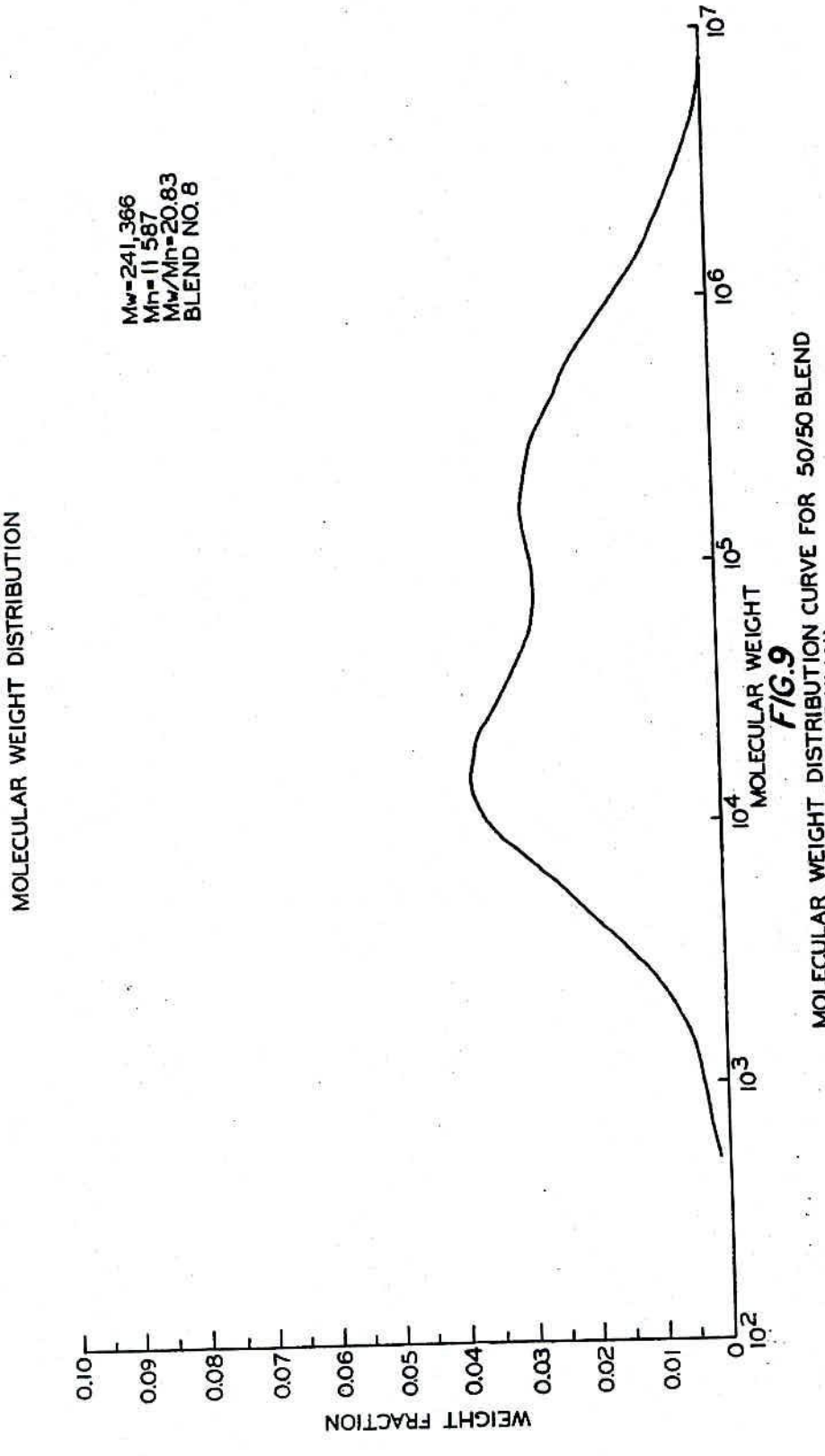


FIG.9

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION CURVE FOR 50/50 BLEND OF 23L(212MI) AND 3H(0.37 HLMI).

ETHYLENE POLYMER BLENDS

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to the production and use of blends of ethylene polymers of different molecular weight. More specifically the present invention relates to film grade ethylene polymer blends.

In recent years high density polyethylene film has been commercially very successful as a replacement for kraft paper. Several new film resins have therefore been introduced on the market. Among these new resins are high molecular weight high density polyethylene resins having a broad molecular weight distribution.

The production of high density polyethylene today can be called a mature technology. One of the continuing goals in this technology is to develop catalysts with high productivities so that a catalyst removal step can be avoided in the polymer production. Such high productivity catalysts have been developed in recent years. These catalysts sometimes produce ethylene polymers with a narrow molecular weight distribution.

Thus, resins produced with certain high productivity catalysts in view of their narrow molecular weight distribution are often not ideal for the above described application of the high density polyethylene as a film forming resin. It would be very desirable to have an ethylene polymer composition available which can be produced with high productivity catalysts and which still has film grade resin qualities. There is a further specific problem encountered in the production of resins for applications as films. The film properties desired and the desired processability of the resin are often in conflict. Improvements on the processability frequently result in reduced film qualities and vice versa.

The desired properties of film for many applications conflict with each other. For example, polymers with good toughness (impact resistance) are usually deficient in stiffness for grocery sacks. Those that make stiff sacks are too brittle. Thus, most film polymers are a compromise: a balance of performance features.

THE INVENTION

It is one object of this invention to provide an ethylene polymer resin composition useful for such applications as film production.

Another object of this invention is to provide ethylene polymer resin mixtures that are satisfactory with respect to both the film properties and the processability of the resin.

Another object of this invention is to provide ethylene polymer resin for blown film applications.

A further object of this invention is to provide ethylene polymer resin compositions, the polymers of which can be made with high productivity olefin polymerization catalysts.

Yet another object of this invention is to provide a process for the production of such resin compositions.

Still another object of this invention is to provide a process for the manufacture of polyolefin film from such a resin composition which has acceptable film properties.

A yet further object of this invention is to provide an ethylene polymer film having high strength and, in particular, high tear strength, puncture resistance, impact strength and high environmental stress crack resistance (ESCR).

An important object of this invention is to provide a resin composition having a better balance of stiffness and impact and ESCR as compared to known resins.

These and other objects, advantages, features, details and embodiments of this invention will become apparent to those skilled in the art from the following detailed description of the invention and the appended claims and the drawings in which

FIGS. 1–7 show regression analysis correlations between HLMI of the high molecular weight component and blend properties,

FIGS. 8 and 9 show typical molecular weight distributions of blends of this invention.

In accordance with this invention it has been found that a mixture of a low molecular weight ethylene polymer and a high molecular weight ethylene polymer exhibits both desirable processing properties and excellent film properties when extruded into a polyolefin film. The polymer blends so composed are useful for the production of polyolefin film, particularly by blown tubing techniques, and for blow-molding (e.g. to produce bottles), pipe production and wire coating.

The low molecular weight ethylene polymer, the high molecular weight ethylene polymer and the blend are further characterized in Table I. The typical bimodal molecular weight distribution of the resin blends of this invention is shown for two different samples in FIGS. 8 and 9, respectively.

TABLE I

PROPERTIES OF THE ETHYLENE POLYMERS AND BLENDS

	High Molecular Weight Ethylene Polymer	Low Molecular Weight Ethylene Polymer	Blend
HLMI (g/10 min)			
generally	0.1–1.5	—	3–34
preferred	0.2–0.6	—	5–12
MI (g/10 min)			
generally	—	45–300	0.01–0.6
preferred	—	100–300	0.03–0.5
Density (g/cc)			
generally	about 0.930–0.955	about 0.945–0.975	.940–.965
preferred	about .930–.945	about .950–.975	.950–.960
Structure (Monomers)			
generally	Ethylene or Ethylene and 0 to 30 wt. % C_{3-10}	Ethylene or Ethylene and 0 to 30 wt. % C_{3-10} olefins	—

TABLE I-continued

PROPERTIES OF THE ETHYLENE POLYMERS AND BLENDS			
	High Molecular Weight Ethylene Polymer	Low Molecular Weight Ethylene Polymer	Blend
preferred	olefins Ethylene and 1 to 15 wt. % C_{3-7} olefins	0.5 to 5 wt. % C_{3-10} olefins	—
most preferred	Ethylene and 5 to 10 wt. % C_{4-10} olefins (random copolymer)	Ethylene ("Homopolymer" i.e. one that contains less than about 2 weight % C_{4-10} olefin comonomer, most preferably a true ethylene homopolymer)	—
Branching	essentially no branching other than short chain branching from comonomer	essentially linear	
Molecular Weight Distribution (SEC) ($HI = M_w/M_n$)			
generally	<10	<6	>18
preferred	4–9	2–4	20–35

The various polymer properties in this table and following tables are determined as follows:

MI (melt index, g/10 min, 190° C.): ASTM D 1238-65T, load of 2.16 kg

HLMI (High load melt index, g/10 min, 190° C.): ASTM D 1238-65T, load of 21.6 kg

Density (g/cc): ASTM D 1505-68

M_w=weight average molecular weight, determined by size exclusion chromatography (SEC)

M_n=number average molecular weight, determined by size exclusion chromatography (SEC)

HI=heterogeneity index=M_w/M_n

The preferred polymers and blends have molecular weights and molecular weight distributions roughly as shown in the following table:

TABLE II

Approximate Values	Typical Range
Component #1 (High Molecular Weight)	
$M_w \sim 500{,}000$	400,000 to 700,000
$M_n \sim 70{,}000$	
$M_w/M_n \sim 7.5$	4 to 9
Component #2 (Low Molecular Weight)	
$M_w \sim 15{,}000$	10,000 to 20,000
$M_n \sim 5{,}000$	
$M_w/M_n \sim 3$	2 to 4
Blend	
$M_w \sim 270{,}000$	200,000 to 400,000
$M_n \sim 10{,}000$	
$M_w/M_n \sim 27$	20 to 35

The presently preferred ethylene polymers and copolymers within the limits set forth above are those produced with high productivity catalysts such as titanium/magnesium catalysts used in conjunction with organoaluminum cocatalysts. Such catalysts as well as polymerization processes to make such ethylene polymers are described in more detail in European Patent Application No. 81 106 259.5 and No. 81 102 181.5 disclosure of which is herein incorporated by reference.

In accordance with the first embodiment of this invention a process to produce an ethylene polymer composition is provided. The process comprises blending the two ethylene polymers described above in relative quantities described below. The blending can be done by simply dry blending the two kinds of polymers in fluff (powder) form. Other possibilities to mix the polymers include melt blending in a pelletizing extruder. Banbury ® mixers and single or twin screw extruders can be utilized. The preferred method is dry blending followed by melt blending. The blending conditions depend upon the blending technique employed. If a dry blending of the polymer fluff is the blending technique, the blending conditions may include temperatures from room temperature up to about 120° C. and blending times in the range of a few seconds to minutes, e.g. 2 seconds to 5 minutes. If extrusion blending is used, the temperature of the polymers introduced into the extruder will be generally between room temperature and a temperature near the melting point of the polymer; the outlet temperature of the extrusion blended polymer will be in the range between the melting point of the polymer and up to 160° C. above the melting point. The individual polymer particles usually remain in the extruder for a time of about 10 seconds to about 15 minutes. If solution blending techniques are employed the blending temperature will generally be 25° to 50° C. above the cloud point of the solution involved.

Another embodiment of this invention is a polymer blend of the two ethylene polymers as defined above. Such a blend consists essentially of the two polymers and commonly used polymer additives such as antioxidants, UV stabilizers, fillers, pigments etc. The main polymer ingredients are present in this blend in quantities based on the total polymer as specified in Table III.

TABLE III

BLEND COMPOSITION (WEIGHT %)		
	Generally	Preferred
High molecular weight ethylene polymer (HLMI 0.1 to 1.5)	40 to 70	about 50 to about 55
Low molecular weight ethylene polymer (MI 45–300)	60 to 30	about 50 to about 45

The resins blended are preferably selected from the HLMI and the MI ranges respectively so that a high

molecular weight resin from the lower end of the range for HLMI values is blended with a low molecular weight resin from the higher end of the range for the MI values and vice versa.

Other embodiments of this invention are a method to produce an ethylene polymer film and the film so produced. The method of producing the ethylene polymer film includes extruding a molten web composed of the ethylene polymer blend defined above which is drawn down to the desired thickness, generally in the range of 0.1 to 5 mil. Extruding a flat film (width between 1 foot and 15 feet) and extruding a film tubing are both contemplated in this embodiment. The tubular extrusion with a blow/up ratio of tubing diameter to orifice die diameter in the range of about 2:1 to 10:1 is presently preferred. Typical dies have orifice diameters of 1" to 100".

The invention will be still more fully understood from the following examples which are intended to illustrate the invention and further preferred embodiments thereof without undue limitation of the scope of this invention.

The experimental methods and procedures employed in the following examples were as follows:

ETHYLENE POLYMER PRODUCTION

In a pilot plant several ethylene homopolymers and ethylene 1-hexene copolymers were produced with high activity titanium/magnesium catalysts. These catalysts are described in detail in the above cited European Patent Applications. Polymers produced were either high molecular weight or low molecular weight polymers as further specified in the following examples. For stabilization during the processing the following additives were admixed with the polymers:

BHT (2,6-di-t-butyl-4-methylphenol): 0.05 weight %
DLTDP (dilauryl thiodipropionate): 0.03 weight %
Calcium stearate: 0.04 weight %

In some of the examples 0.1 weight % of Irganox 1010® (tetrakis[methylene(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)]methane commercially available from Ciba-Geigy) was also added.

The mixing of the two ethylene polymer components was carried out in a variety of apparatus. A Henschel mixer was used to blend the fluff. A Farrel Banbury size 00, a Farrel 2FCM and a Davis-Standard 38 mm single screw extruder were used as shown in the following tables. The polymer blend obtained from the Banbury mixer was finished in a Foremost QG10-10 granulator, a Davis-Standard 150S 38 mm extruder or respectively a Cumberland 6 pelletizer.

The ethylene polymer blend was converted to a blown film using a 38 mm Davis-Standard extruder of 24-1 length/diameter ratio screw. The film die was 10.2 cm in diameter with a 0.56 mm die gap. An air ring was used to cool and support the ethylene polymer bubble in a film tower. The extrusion temperature was in the range of 250°±20° C. The film produced generally had a thickness of 1 mil. The blow/up ratio was 4:1 and the linear drawdown ratio was 5.5:1.

The various properties of the ethylene polymer film were measured as follows:

Dart Impact:

The dart impact resistance of the one mil film was measured using ASTM D 1709-75. This method measured the energy required to break the film upon impact of a free falling dart. This method established the weight of the dart dropped from a height of 26 inches which caused 50 percent of the samples to break. The staircase method was used to determine the 50 percent failure level, and the missile weight increment was 15 g.

Elmendorf Tear:

The Elmendorf tear resistance, called tear in Table XV, was measured using ASTM D 1922. This is a modification for polymer film adapted from the Elmendorf tear test used for paper. This method determined the average force in grams per specimen required to propagate a tear through 2.5 inches of film. The method was used to rank relative tearing resistance of different blends.

Patterson Puncture:

The resistance to puncture/propagation of tear was measured by a modification of ASTM D 2582. This test method is used for determination of dynamic tear resistance or resistance to snagging of plastic film. The ASTM method was modified for lower weight carriages.

Spencer Impact:

Spencer impact was measured using ASTM D 3420. The following formula was used to obtain an impact value in joules.

$$E=RC/100$$

E=Energy to rupture, Joules
C=Apparatus capacity, 1.35 Joules
R=Scale Reading on a 0 to 100 scale.

This method was more rapid than dart impact and could be used as a control test while the film line was running. This test measured the energy necessary to burst and penetrate the center of a one mil thick specimen, mounted between two rings with a 3½ inch diameter.

Fish Eye:

Fish eye count or gel count was made on two sections of film one mil thick and one square foot in area. Only fish eyes greater than ten mils in at least one dimension were counted. In the case of film with fish eye count greater than 50 per square foot a five square inch section of film was counted.

Tensile Strength and Elongation:

Tensile strength and elongation were measured in accordance with ASTM D 638, 2"/min.

Shore Hardness:

Shore D hardness was measured in accordance with ASTM D 2240-68.

RDI:

Rheological distribution index (RDI) is an arbitrary rheological index value obtained from measurements made on a polymer sample with a Rheometrics Dynamic Spectrometer (Rheometric's Company). A molten polymer sample is subjected to a sinusoidal, oscillating shear strain between two parallel circular plates at 190° C. The frequency of oscillation is varied from 10^{-1} to 5×10^{2} radians/sec. A log-log plot of frequency vs. dynamic loss modulus is made and the slope of the curve determined when the loss modulus is equal to 10^{5} dynes/cm^2. The reciprocal of the slope is defined as RDI. The larger the RDI value, the greater the shear response of the polymer. Since polymer shear response is related to its molecular weight distribution (the broader the distribution the greater the shear response) the RDI value is thought to provide a reliable indication of molecular weight distribution.

Flexural Modulus, MPa:

The flexural modulus is determined in accordance with ASTM D 790.

ESCR (Bell):

The Environmental Stress Cracking Resistance was determined in accordance with ASTM D 1693-60, condition A.

Viscosity:

The dynamic shear viscosity, in units of 10^5 Poise, is obtained from the Rheometrics Dynamic Spectrometer as is the RDI. The viscosity reported is that at 0.1 radians/second (frequency of oscillation).

Throughout all of the following examples, the following abbreviations will be used.

PE: ethylene homopolymer

EHC: ethylene 1-hexene copolymer, 75–99 wt. % ethylene and 1 to 25 wt. % 1-hexene.

EXAMPLE I

In this example film was produced from commercially available ethylene polymer resins Hostalen® GM9255 (Hoechst), and TR130 polyethylene (Phillips Petroleum Company) produced with a chromium oxide catalyst, and an ethylene polymer blend as specified mixed in different equipment as shown in the following table. The film test results as well as the properties of the polymer blend used for the production of the film are given in the following Table IV.

In comparing polymers and blends, in a given series, constant conditions were employed and the film was extruded on the same day if at all possible.

TABLE IV

	FILM RESIN PROPERTIES							
Ethylene Polymer:	Dart Impact g 26"/13"	Elmendorf Tear g MD/TD	Patterson Puncture Kg MD/TD	Spencer Impact J	Fish Eye Count count/ft² gel/char	Melt Index g/10 min.	HLMI g/10 min.	Density g/cc
Control:								
Hostalen GM9255	100/240	22/290	1.7/2.7	0.24	3/0.1	0.05	8.4	0.957
TR130	<50/130	77/170	1.8/2.0	0.18	2.5/0.1	0.28	21.5	0.942
Blends:								
50 wt. % EHC 0.27 HLMI 0.936 g/cc 50 wt. % PE 280 MI 0.970 g/cc								
Banbury mixed	200/390	56/290	2.9/3.0	0.32	3.0/4.0	0.09	7.6	0.959
38 mm Davis-Standard Single Screw Extruder only	190/390	51/360	2.7/3.0	0.34	40/1.0	0.09	8.2	0.957
2FCM blended only	210/400	44/400	2.9/3.1	0.34	7.0/1.0	0.09	8.4	0.9597

The data in Table IV compare the properties for the preferred ethylene polymer blend in accordance with this invention, which is an approximately 50/50 wt. % blend of the low molecular weight and the high molecular weight ethylene polymer with the film properties achieved with two commercial resins and three experimental blends. The ethylene polymer blend resulted in an improved impact, tear and puncture resistance compared to the commercial film resins even though measurable physical properties were similar. The fish eye count was increased when the mixing was scaled up to the 38 mm Davis-Standard single screw extruder but the char was reduced by the continuous mixing method. It is also to be noted that the blend obtained in the 2FCM apparatus had reduced fish eye count compared to the single screw extruder blend.

EXAMPLE II

In this example the influence of the MI (melt index) of the low molecular weight ethylene polymer component in the blend was tested. The components used and the results obtained as well as the mixing techniques employed are shown in the following Table V.

TABLE V

SLOT FILM STUDY OF EFFECT OF MELT INDEX OF LOW MOLECULAR WEIGHT COMPONENT					
EHC 1.3 HLMI, 0.940 g/cc	55	55	55	55	55
PE 158 MI, 0.966 g/cc	45				
PE 67 MI, 0.968 g/cc		45			
PE 47 MI, 0.971 g/cc			45	45	45
Mixing:					
Henschel Powder Mix	yes	yes	yes	yes	yes
Force Feeder	yes	yes	yes	yes	yes
Screw Type	2.2/1SS[1]	2.2/1SS	2.2/1SS	2.2/1SS	DDD[2]
Static Mixer[3]	yes	yes	yes	yes	yes
Temp. °C.	220	220	220	160	220
Results:					
Fish Eye Count/ft²	564	840	192	312	132
Melt Index, g/10 min	0.23	0.22	0.23	0.23	0.19
HLMI, g/10 min	16.4	12.5	12.7	12.7	11.5
Density, g/cc	0.9577	0.9568	0.9559	0.9559	0.9550
RDI	1.58	1.52	1.44	1.49	1.53
ESCR, hours	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000

[1]2.2/1SS is a single stage screw having a compression ratio of 2.2.
[2]DDD is a devolatilizing screw with a double Dulmage mixing section.
[3]Static mixer section (Kenics Co.) located between extruder and pelletizing die.

The results in Table V indicate that while the fish eye count was reduced by using a mixing screw, decreasing the melt temperature from 220° C. to 160° C. did not reduce the fish eye count. This is a significant and advantageous result because it shows that an increase in temperature does not increase the fish eye count. The data of this table also indicate that the melt index or molecular weight of the low molecular weight component was not a controlling factor in the fish eye count.

EXAMPLE III

The previous example was essentially repeated with a group of different resins. The ingredients and quantities used as well as the data obtained are shown in Table VI.

TABLE VI

EHC 0.22 HLMI, 0.936 g/cc	45	45	45	50	50	50	55	55	55
PE 158 MI, 0.966 g/cc	55			50			45		
PE 67 MI, 0.968 g/cc		55			50			45	
PE 47 MI, 0.971 g/cc			55			50			45
Mixing:									
Henschel Powder Mix	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Force Feeder	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Screw Type	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]
Static Mixer[3]	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Temp. °C.	180	180	180	180	180	180	180	200	200
Results:									
Fish Eye Count/ft^2	1300	1600	2300	620	250	1000	280	60	230
Melt Index, g/10 min	0.10	0.08	0.09	0.06	0.06	0.06	0.05	0.04	0.05
HLMI, g/10 min	10.2	7.5	8.0	5.9	5.0	5.0	3.7	3.1	3.5
Density, g/cc	0.9611	0.9591	0.9581	0.9589	0.9591	0.9570	0.9581	0.9553	0.9562
RDI	1.75	1.76	1.73	1.57	1.68	1.67	1.54	1.55	1.64
ESCR, hours	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000

(2)(3)See footnotes of Table V.

The data in Table VI demonstrate a strong dependency of the fish eye count upon the quantity of high molecular weight polymer utilized. The higher the quantity of the high molecular weight component in the resin the lower the fish eye count became. Fish eye count and blend melt index are again shown to be independent of the melt index of the low molecular weight component.

EXAMPLE IV

The previous example was again essentially repeated with the components as shown in Table VII. In this experiment the high molecular weight polyethylene was not an ethylene 1-hexene copolymer but rather an ethylene homopolymer.

TABLE VII

Ethylene Polymers:									
PE 0.10 HLMI, 0.940 g/cc	45	45	45	50	50	50	55	55	55
PE 158 MI, 0.966 g/cc	55			50			45		
PE 67 MI, 0.968 g/cc		55			50			45	
PE 47 MI, 0.971 g/cc			55			50			45
Mixing:									
Henschel Powder Mix	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Force Feeder	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Screw Type	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]	DDD[2]
Static Mixer[3]	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Temp. °C.	230	230	230	230	230	230	230	240	240
Results:									
Fish Eye Count/ft^2	2900	2000	3300	400	400	1400	100	190	250
Melt Index, g/10 min	0.02	0.02	0.03	0.013	0.01	0.014	0.006	0.007	0.007
HLMI, g/10 min	6.8	4.4	5.8	4.3	3.5	3.4	2.3	1.90	1.79
Density, g/cc	0.9641	0.9635	0.9615	0.9634	0.9612	0.9609	0.9607	0.9605	0.9597
RDI	1.92	1.91	1.97	1.96	1.92	1.93	1.84	1.82	1.86
ESCR, hours	155	381	109	305	275	240	373	640	524

(2)(3)See footnotes of Table V.

The data in Table VII show the same trend as observed in the earlier examples, namely that the fish eye count goes down with increasing quantity of high molecular weight ethylene polymer. Additionally, however, the above data show that the environmental stress crack resistance is substantially reduced when an ethylene homopolymer is used as compared to the previous examples where an ethylene 1-hexene copolymer was used as the high molecular weight component.

EXAMPLE V

In this example various blends of 60 weight percent of high molecular weight resin and 40 weight percent of low molecular weight resin were tested. The polymers used and the results obtained as well as the mixing procedure are shown in Table VIII.

TABLE VIII

Ethylene Polymer:				
PE 47 MI, 0.9706 g/cc	40	40		
EHC 49 MI, 0.9543 g/cc			40	
EHC 45 MI, 0.9489 g/cc				40
PE 1.5 HLMI, 0.9522 g/cc			60	60
EHC 1.3 HLMI, 0.9447 g/cc		60		
EHC 1.3 HLMI, 0.9404 g/cc	60			

TABLE VIII-continued

Mixing:				
Henschel Mix	yes	yes	yes	yes
Banbury Mix	yes	yes	yes	yes
Pelletize	yes	yes	yes	yes
Properties:				
Melt Index, g/10 min.	0.20	0.19	0.23	0.25
HLMI, g/10 min.	10.2	9.6	10.9	12.2
Density, g/cc	0.9560	0.9577	0.9550	0.9553
Flexural Modulus, MPa	1370	1520	1400	1260
ESCR, hours	>1000	>1000	87	87
Film Test Results:				
Dart Impact, g, 26"/13"	<50/100	<50/100	(surged)	<50/70
Elmendorf Tear, g, MD/TD[1]	60/150	50/130	No good	50/110
Patterson Puncture, Kg, MD/TD	2.4/2.6	2.2/2.7	film	1.7/2.3
Fish Eye Count, Hard Gel/Char	3/8	5/10	2/16	3/22

[1]MD is machine direction; TD is transverse direction.

The data in Table VIII again show a strong dependency of the environmental stress crack resistance upon the structure of the high molecular weight ethylene polymer utilized. Whereas the blend having an ethylene 1-hexene copolymer as the high molecular weight component shows very good environmental stress crack resistance, the blend containing an ethylene homopolymer as the high molecular weight ethylene polymer component in the blend shows a substantially reduced environmental stress crack resistance even though the blend densities and melt flows are very close.

EXAMPLE VI

In this example a blend of a low molecular weight ethylene homopolymer and a high molecular weight ethylene 1-hexene copolymer as indicated and specified in the following table were used with varying mixing techniques. The results are shown in Table IX.

TABLE IX

Ethylene Polymer:				
PE 47 MI, 0.9706 g/cc	45	45	45	45
EHC 1.3 HLMI, 0.9404 g/cc	55	55	55	55
Zinc Stearate, Part by Weight	0.05	0	0	0
Ethylene-bis-stearamide, Part by Weight	0	0.05	0.05	0
Mixing:				
Henschel Mix	yes	yes	yes	yes
Banbury Mix	yes	no	yes	no
Pelletize	yes	yes	yes	no
Properties:				
Melt Index, g/10 min.	0.47	0.42	0.25	fluff
HLMI, g/10 min.	28.7	27.1	14.0	feed
Density, g/cc	0.958	0.958	0.956	no
Flexural Modulus, MPa	1490	1500	1450	pellets
ESCR, hours	>1000	>1000	>1000	
Film Test Results:				
Dart Impact, g, 26"/13"	60/130	70/170	80/190	90/200
Elmendorf Tear, g, MD/TD	40/90	40/120	60/150	30/150
Patterson Puncture, Kg, MD/TD	1.7/2.2	1.6/2.1	2.4/2.8	1.7/2.5
Fish Eye Count, Hard Gel/Char	5/7	750/0	11/11	6/0

The right column of Table IX is particularly interesting since this run demonstrates the possibility for direct feeding of the polymer fluff mixture to a film extruder while obtaining excellent film test results. Thus no extruder or Banbury premixing was required in this run. A force feeder was used during the film extrusion to eliminate surging. The environmental stress crack resistance values for the pellet blends used in this example also were very good.

EXAMPLE VII

In this example the effect of the high molecular weight copolymer on the Dart impact strength was tested. The ethylene polymer components used and the results obtained are shown in Table X.

TABLE X

Ethylene Polymer:						
PE 47 MI, 0.9706 g/cc	55			50		
EHC 49 MI, 0.9543 g/cc		55			50	
EHC 45 MI, 0.9489 g/cc			55			50
PE 1.5 HLMI, 0.9522 g/cc		45	45		50	50
EHC 1.3 HLMI, 0.9447 g/cc	45			50		
Mixing:						
Henschel Mix	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Pelletize	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Kinetic Mixer	yes	yes	yes	yes	yes	yes
Banbury Mix	no	no	no	no	no	no
Propeties:						
Melt Index, g/10 min	0.45	0.53	0.54	0.32	0.34	0.38
HLMI, g/10 min	29.1	33.8	33.9	20.2	20.2	22.2
Density, g/cc	0.9596	0.9558	0.9526	0.9598	0.9552	0.9525
Flexural Modulus, MPa	1680	1390	1280	1520	1340	1270
ESCR, hours	382	24	15	462	30	30
Film Test Results:						
Dart Impact, g, 26"/13"	79/160	<50/120	<50/120	82/190	65/160	<50/130
Elmendorf Tear, g, MD/TD	30/110	30/120	30/100	40/110	30/190	40/210
Patterson Puncture, Kg, MD/TD	1.7/1.8	1.6/1.7	1.6/1.8	1.9/2.2	1.7/2.0	1.7/1.8
Fish Eye Count, Hard Gel/Char	950/0	780/0	660/0	7.5/0.8	7.6/0.2	15/0.2

The data in Table X demonstrate that the dart impact strength is improved if the high molecular weight portion is a copolymer rather than the low molecular weight portion of the ethylene polymer composition. A further surprising result is shown in the above table. Even though in the first and the fourth run the density of the resin mixture was higher than in the second and the fifth run, respectively, the dart impact strength was superior. This is very unusual and surprising because density has a primary influence on dart impact. Superior dart impact is generally associated with lower density. This blend composition thus shows a clear and unexpected advantage over conventional polyethylene film resins in that resin blends with higher density show better dart impact strength than those with comparatively lower density when the preferred copolymer distribution is used. Again a substantial dependency of the environmental stress crack resistance upon the structure of the high molecular weight ethylene polymer component is apparent from the above data. These data confirm the previous finding that the environmental stress crack resistance is best when the high molecular weight ethylene polymer component is an ethylene/1-hexene copolymer. The table above also shows the reduced Fish Eye Count for the 50/50 weight percent blend.

The above runs also demonstrate the feasibility of the elimination of a Banbury mixing step.

EXAMPLE VIII

This example was carried out to demonstrate that a blend of ethylene polymers with a density above 0.960 could have a high Dart impact strength when made into blown film. The components used and the results obtained are again shown in Table XI.

TABLE XI

Ethylene Polymer:				
PE 158 MI, 0.9664 g/cc	60	60	60	60
EHC 0.22 HLMI, 0.9359 g/cc	40	40		
PE 0.10 HLMI, 0.9401 g/cc			40	40
Mixing:				
Henschel Mix	yes	yes	yes	yes
Banbury Mix	no	yes	no	yes
Pelletized	yes	yes	yes	yes
Static Mixer	no	no	no	no
Properties:				
Melt Index, g/10 min.	0.17	0.17	0.08	0.08
HLMI, g/10 min.	17.6	15.6	12.6	8.5
Density, g/cc	0.9623	0.9626	0.9643	0.9639
Flexural Modulus, MPa	1680	1650	1800	1620
ESCR, hours	>1000	>1000	126	282
Film Test Results:				
Dart Impact, g, 26"/13"	<50/120	150/250	<50/<50	180/340
Elmendorf Tear, g, MD/TD	30/180	50/180	40/120	40/390
Patterson Puncture, Kg, MD/TD	1.7/2.0	2.1/2.7	1.6/1.7	2.4/2.8

In the blends shown in Table XI very low HLMI polymers, i.e. ethylene polymers with high molecular weight, were used and they required more intensive mixing such as Banbury mixing in order to obtain good film properties. The data show, however, that the film properties are very good despite the fact that the blend density is above 0.96. ESCR again points out the significance of even small amounts of short branching in high molecular weight component.

EXAMPLE IX

Ethylene polymer resin blends were fabricated from ethylene polymers and using mixing techniques as indicated in the following table. The properties of the polymer blend as well as the film test results are also shown in Table XII. In the series employing extruder mixing, each composition was prepared with the indicated screw type.

TABLE XII

Ethylene Polymer:					
PE 158 MI, 0.9664 g/cc	60	60	60	60	60
EHC 0.22 HLMI, 0.9359 g/cc	40	40	40	40	40
Mixing:					
Henschel Mix	yes	yes	yes	yes	yes
Banbury Mix	no	no	no	no	no
Davis-Standard					
2.2/1SS Screw(1)	yes	no	no	no	no
3.0/1SS Screw(2)	no	yes	no	no	no
TSD Screw(3)	no	no	yes	no	no
SSM Screw(4)	no	no	no	yes	no
DDD Screw(5)	no	no	no	no	yes
Static Mixer	yes	yes	yes	yes	yes
Properties:					
Melt Index g/10 min	0.14	0.16	0.15	0.15	0.10
HLMI, g/10 min	15.7	20.4	18.6	19.8	19.6
Density, g/cc	0.9633	0.9628	0.9627	0.9624	0.9622
Flexural Modulus, MPa	1670	1670	1640	1690	1670
ESCR, hours	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
Film Test Results:					
Dart Impact, g, 26"/13"	<50/<50	<50/<50	<50/<50	<50/<50	<50/<50
Elmendorf Tear, g, MD/TD	27/270	28/190	28/160	30/160	27/180

TABLE XII-continued

Patterson Puncture, Kg, MD/TD	1.6/1.9	1.6/1.8	1.5/1.7	1.6/1.7	1.6/1.6

(1)Same as footnote 1, Table V.
(2)3.0/1SS is a single stage screw having a compression ratio of 3.0.
(3)TSD is a two-stage devolatilizing screw.
(4)SSM is a single screw with a Maddox mixing section.
(5)Same as footnote 2, Table V.

The poor results in Table XII, as indicated by dart impact data, for these blends which all contain less than 50% high molecular weight component, emphasizes the preference of a composition having at least 50% high molecular weight component. Banbury mixing is generally required for good results only if the composition falls below 50% in high molecular weight component.

EXAMPLE X

In this example resin blends were made using again ethylene polymers in quantities as specified in Table XIII. This table also shows the properties of the blend and the film test results.

TABLE XIII

Ethylene Polymer:						
Hostalen GM, 9255	100					
TR130		100				
PE 158 MI, 0.9664 g/cc			60(1)			
EHC 0.10 HLMI, 0.9401 g/cc			40			
PE 275 MI, 0.9696 g/cc				50	50	50
EHC 0.27 HLMI, 0.9355 g/cc				50	50	50
Irganox 1010 (Part by Weight)			0.1	0.1	0.1	0.1
Mixing:						
Commercial Resin Control	yes	yes	no	no	no	no
Henschel Mix	no	no	yes	yes	yes	yes
Double Pass-Double Letdown(2)	no	no	yes	no	no	no
DDD Screw	no	no	yes	no	no	no
Banbury Mix	no	no	no	yes	no	no
Pelletize, Davis-Standard:	no	no	yes	yes	yes	yes
2.2 1/SS Screw	no	no	no	yes	yes	yes
Static Mixer	no	no	yes	yes	yes	yes
Properties:						
Melt Index, g/10 min	0.05	0.28	0.07	0.09	0.09	0.09
HLMI, g/10 min	8.4	21.5	14.9	7.6	8.2	7.2
Density, g/cc	0.9573	0.9417	0.9653	0.9592	0.9566	0.9575
Flexural Modulus, MPa	1570	918	1820	1540	1580	1490
ESCR, hours	>1000	>1000	132	>1000	>1000	>1000
RDI	2.14	1.72	1.81	1.48	1.55	1.59
Film Test Results:						
Dart Impact, g, 26"/13"	100/240	<50/130	<50/<50	200/390	190/390	180/370
Elmendorf Tear, g, MD/TD	20/290	77/170	26/150	56/290	51/360	45/290
Patterson Puncture, Kg, MD/TD	1.7/2.7	1.8/1.95	1.5/1.6	2.9/3.0	2.7/3.0	2.7/2.9
Spencer Impact, Joules	0.24	0.18	0.09	0.32	0.34	0.34
Fish Eye Count, Gel/Char	3/0.1	2.5/0.1	40/1.0	3.0/4.0	40/1.0	68/0

(1)This recipe gave poor film properties with 2-FCM mix only.
(2)The low molecular weight resin was blended with about 50 volume % of the high molecular weight resin, then extruded and pelletized. The pellets were blended with the remainder of the high molecular weight resin, then extruded and pelletized again.

The results of this table in this example again seem to indicate that for obtaining a satisfactory blend when using 60 parts by weight of the low molecular weight ethylene polymer and 40 parts by weight of a high molecular weight resin, a Banbury premixing or another intensive premixing is required for the use of the resin in film making processes.

The last three runs show that the ethylene polymer mixture of this invention results in superior resins for film production. The performance exceeds that expected for polyethylene of this density and melt flow. The last two runs of this example are duplicate runs to test the reproducibility of the results which is, as can be seen, excellent.

EXAMPLE XI

A. Polymers

The polymers used in this example were all prepared in a pilot plant loop reactor using the Ti/Mg catalyst as described in European Patent Application No. 81 106 259.5. Relatively narrow molecular weight distribution polymers of widely different molecular weights were produced with this catalyst by changing the hydrogen concentration in the reactor. These polymers are recovered as fine powders or fluff which are easily blended by various techniques such as a Henschel mixer. A description of the different base resins used in this program is presented in Table XIV. All copolymers used 1-hexene as the comonomer.

TABLE XIV

DESCRIPTION OF BLEND COMPONENTS		
	Density (g/cc)	HLMI (g/10 min.)
A. High Molecular Weight Polymers (HMWP)		
HMWP		
1H	0.9360	0.24
2H	0.9355	0.30
3H	0.9380	0.37
4H*	0.9490	1.41
5H*	0.9500	1.56
6H*	0.9480	0.89
7H	0.9445	1.40
8H	0.9419	2.04
9H	0.9388	1.80
10H	0.9393	1.48

TABLE XIV-continued

DESCRIPTION OF BLEND COMPONENTS		
	Density (g/cc)	HLMI (g/10 min.)
11H	0.9377	1.71
12H	0.9331	1.41
13H	0.9312	1.45
B. Low Molecular Weight Polymers (LMWP)		
LMWP		
20L*	0.9675	67
21L*	0.9696	275
22L*	0.9700	146
23L*	0.9700	212
24L*	0.9690	108
25L*	0.9700	150
26L	0.9600	98
27L	0.9550	106

*indicates homopolymers. All others are 1-hexene copolymers.

B. Mixing and Compounding

For stabilization during processing 0.05 weight % BHT, 0.03 weight % DLTDP and 0.04 weight % calcium stearate were added to the fluff in the Henschel mixer.

Mixing and pelletizing involved the following steps: 1. Blends of high and low molecular weight fluff were weighed to give the desired ratio. 2. The powder blends were mixed for three minutes at high speed in the Henschel mixer with stabilizers. 3. The powder blends were force fed to the 1.5 inch Davis-Standard extruder with nitrogen protection. The temperature zones on the extruder were set at 221 C. Screw speed was 90 rpm. Extrusion rate was in the range of 30 to 40 pounds per hour. The screw had a 3:1 compression ratio and a 24:1 length to diameter ratio. A 40/80/40 mesh screen pack was used. The six hole die had $\frac{1}{8}$ inch holes. A Cumberland Six Chopper was used for pelletizing. Melt temperatures were in the 230° to 250° C. range.

C. Film Blowing

The blends were converted to blown film using a 1.5 inch Davis-Standard extruder with a four inch Sano die with a Sano tower and take-off equipment. The Sano die was a bottom fed spiral design with a 0.76 mm die gap. The die was designed for use with high density, high molecular weight polyethylene. The extruder was a 1.5 inch Davis-Standard with a 24:1 length to diameter ratio. The feed screw had a 2.2:1 compression ratio. A 20/20 mesh screen pack was used. Only one mil film was used for evaluation. The blow-up ratio was 4:1. The frost line height was 26 inches, and the melt temperature was in the range of 230 to 265 C. Take-off speed was 31 feet/minute.

D. Film Evaluation

The film was evaluated by measuring a variety of properties. The test methods used are as described above.

The results obtained with the various blends are shown in the following tables.

TABLE XV

SUMMARY OF BLEND PROPERTIES

	BLEND NO.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	8A	8B	9	10
High MW Component:			3H						3H			
HLMI, g/10 min.			1.45						0.37			
Density, g/cc			0.9312						0.9380			
Concentration, wt. %	50	52	54	56	58	60	62		50			
Low MW Component:			26L						23L		27L	26L
MI			98						212		106	98
Density			0.9600						0.9700		0.9550	0.9600
Concentration, wt. %	50	48	46	44	42	40	38	50	50		50	50
Blend Properties												
MI, g/10 min.	0.36	0.32	0.28	0.23	0.20	0.22	0.11	0.10	0.09	0.11	0.07	0.07
HLMI, g/10 min.	23.7	20.7	16.8	13.6	12.2	12.0	8.2	9.4	9.1	10.0	6.7	7.0
Density, g/cc	0.9475	0.9473	0.9466	0.9455	0.9444	0.9446	0.9438	0.9578	0.9579	0.9582	0.9490	0.9512
Flexural Modulus, MPa	1057	1083	1089	1023	1004	1017	879	1543	1550	1567	1103	1250
Tensile Yield, MPa	25.2	24.5	24.2	23.9	23.8	23.6	23.5	—	—	—	24.8	25.6
Tensile Break, MPa	34.5	34.7	37.6	37.5	38.8	37.7	37.8	13	—	—	38.0	37.6
Elongation, %	1070	1060	1320	1440	1700	1310	1630	—	—	—	1420	1140
Hardness, Shore D	65	65	65	65	65	64	64	—	—	—	64.	63
Bell ESCR, hrs	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	—	—	—	>1000	>1000
Viscosity, Poise × 10^{-5}	2.5	2.8	3.1	3.6	4.1	3.3	6.4	—	—	—	10.0	9.8
RDI	1.56	1.54	1.51	1.48	1.54	1.53	1.58	—	—	—	1.75	1.72
Film Properties												
Dart Impact, g, 26"	110	140	140	140	150	150	120	210	190	190	230	230
Spencer Impact, J	0.26	0.31	0.28	0.30	0.34	0.34	0.28	0.41	0.41	0.42	0.49	0.61
MD Tear, g	48	53	68	60	65	64	66	34	39	30	67	67
TD Tear, g	160	205	210	245	250	280	225	300	320	410	290	330
Fish Eyes, ft^{-2}	39	22	16	14	12	5	5	30	50	400	660	1000

(1)See Table XIV for characterization of blend components.

Notes:
Three separate blends were indentically prepared and converted into film. The blend and film properties are similar except for blend 8B which displays very high TD tear and abnormally high fish eyes. The reason for the high fish eyes count is not known.
Dashes indicate no properties were determined.
Blends 9, 9A and 10, 10A are duplicates.

	BLEND NO.											
	9A	10A	11	12	12A	12B	12C	13	14	15	16	17
High MW Component:	1H					5H		4H	6H		7H	
HLMI, g/10 min.	0.24					1.56		1.41	0.89		1.40	
Density, g/cc	0.9360					0.9500		0.9490	0.9480		0.9445	
Concentration, wt. %	50					62		62	56	59	59	55
Low MW Component:	27L	26L	24L			24L		24L	25L	27L	22L	20L

TABLE XV-continued

SUMMARY OF BLEND PROPERTIES

MI, g/10 min.	106	98	108			108		108	150	106	146	67
Density, g/cc	0.9550	0.9600	0.9690			0.9690		0.9690	0.9700	0.9550	0.9700	0.9680
Concentration, wt. %	50	50	50			38		38	44	41	41	45
Blend Properties												
MI, g/10 min.	0.06	0.06	0.06	0.14	0.13	0.13	0.12	0.20	0.10	0.17	0.18	0.12
HLMI, g/10 min.	5.1	5.4	5.0	10.0	9.4	9.6	8.8	8.9	7.7	10.7	10.6	9.5
Density, g/cc	0.9492	0.9524	0.9578	0.9580	0.9600	0.9600	0.9598	0.9597	0.9609	0.9510	0.9570	0.9547
Flexural Modulus, MPa	1108	1250	1400	1667	1613	1610	1594	1570	1570	1274	1566	1551
Tensile Yield, MPa	24.5	25.9	27.8	29.2	29.0	28.8	29.0	29.3	28.0	26.8	29.8	30.1
Tensile Break, MPa	37.0	39.1	31.0	40.1	38.5	39.6	43.0	39.3	33.2	38.1	35.7	33.4
Elongation, %	1480	1300	820	1200	1100	1200	1400	1200	980	1300	1000	900
Hardness, Shore D	63	65	66	68	68	68	67	65	67	65	67	67
Bell ESCR, hrs	>1000	>1000	>1000	147	147	154	101	147	173	424	>1000	>1000
Viscosity, Poise × 10^{-5}	9.7	10.0	9.6	—	—	—	—	3.4	6.0	3.9	4.1	4.9
RDI	1.75	1.71	1.71	1.56	1.56	1.57	1.59	1.44	1.63	1.51	1.48	1.53
Film Properties												
Dart Impact, g, 26"	210	200	240	110	110	96	84	45	130	100	85	110
Spencer Impact, J	0.50	0.57	0.57	0.30	0.24	0.28	0.30	0.28	0.28	0.31	0.30	0.28
MD Tear, g	53	46	49	30	25	28	30	34	33	47	37	30
TD Tear, g	290	340	220	170	130	110	110	250	130	200	210	200
Fish Eyes, ft^{-2}	750	1200	1100	3.5	1.0	0.5	1.5	10	10	9	9	9

Notes:
Four separate blends of identical composition were prepared and converted into film.
Blends 9, 9A and 10, 10A are duplicates.

	BLEND NO.											
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
High MW Component:		8H			9H			10H			11H	
HLMI, g/10 min.		2.04			1.80			1.48			0.71	
Density, g/cc		0.9419			0.9388			0.9393			0.9377	
Concentration, wt. %	62	63	62.5	58	61	63	60	59	59	60.7	61	60.6
Low MW Component:	27L	22L	20L	27L	22L	20L	27L	22L	20L	27L	22L	20L
MI, g/10 min.	106	146	67	106	146	67	106	146	67	106	146	67
Density, g/cc	0.9550	0.9700	0.9680	0.9550	0.9700	0.9680	0.9550	0.9700	0.9680	0.9550	0.9700	0.9680
Concentration, wt. %	38	37	37.5	42	39	37	40	41	41	39.3	39	39.4
Blend Properties												
MI, g/10 min.	0.21	0.21	0.15	0.26	0.25	0.17	0.20	0.20	0.20	0.28	0.30	0.25
HLMI, g/10 min.	10.6	10.6	8.4	14.0	14.0	8.7	11.0	11.0	10.0	13.0	15.0	12.0
Density, g/cc	0.9487	0.9547	0.9527	0.9482	0.9540	0.9528	0.9476	0.9546	0.9536	0.9471	0.9534	0.9524
Flexural Modulus, MPa	1189	1353	1374	1165	1432	1368	1138	1437	1400	1102	1373	1376
Tensile Yield, MPa	25.7	28.4	28.1	24.4	27.8	27.3	24.3	27.6	28.1	24.7	27.4	27.2
Tensile Break, MPa	36.9	38.1	39.4	37.3	38.9	40.9	37.7	38.6	43.1	37.7	38.1	39.9
Elongation, %	1200	1100	1100	1600	1100	1100	1500	1200	1500	1600	1100	1100
Hardness, Shore D	65	67	67	65	66	66	65	66	67	65	66	66
Bell ESCR, hrs	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
Viscosity, Poise × 10^{-5}	3.6	3.7	4.5	3.2	3.2	4.2	4.0	4.2	4.1	3.0	2.9	3.3
RDI	1.45	1.43	1.49	1.48	1.45	1.45	1.46	1.48	1.45	1.42	1.43	1.41
Film Properties												
Dart Impact, g, 26"	76	79	86	73	110	130	92	100	120	83	89	86
Spencer Impact, J	0.26	0.30	0.28	0.23	0.35	0.32	0.27	0.28	0.31	0.27	0.27	0.28
MD Tear, g	41	36	31	39	44	51	49	36	43	45	40	46
TD Tear, g	230	210	200	210	270	310	260	300	250	210	180	180
Fish Eyes, ft^{-2}	3	3	3	20	28	12	5	25	6	5	6	29

	BLEND NO.					
	30	31	32	33	34	35
High MW Component:		12H			13H	
HLMI, g/10 min.		1.41			1.45	
Density, g/cc		0.9331			0.9312	
Concentration, wt. %	59.1	58.8	56.4	59.3	59	56.9
Low MW Component:	27L	22L	20L	27L	22L	20L
MI, g/10 min.	106	146	67	106	146	67
Density, g/cc	0.9550	0.9700	0.9675	0.9550	0.9700	0.9675
Concentration, wt. %	40.9	41.2	43.6	40.7	41	43.1
Blend Properties						
MI, g/10 min.	0.22	0.21	0.21	0.22	0.22	0.23
HLMI, g/10 min.	13.0	12.0	13.0	13.0	13.0	12.0
Density, g/cc	0.9490	0.9499	0.9500	0.9433	0.9489	0.9494
Flexural Modulus, MPa	1018	1268	1255	972	1236	1226
Tensile Yield, MPa	22.5	25.1	26.9	23.0	26.1	26.5
Tensile Break, MPa	37.0	38.7	38.3	36.4	38.4	39.7
Elongation, %	1800	1200	1100	1700	1400	1300
Hardness, Shore D	64	66	65	63	66	65
Bell ESCR, hrs	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
Viscosity, Poise × 10^{-5}	3.0	3.8	3.8	3.5	3.2	3.7
RDI	1.52	1.46	1.51	1.50	1.52	1.47
Film Properties						
Dart Impact, g, 26"	140	150	120	130	150	150

TABLE XV-continued

SUMMARY OF BLEND PROPERTIES						
Spencer Impact, J	0.32	0.32	0.31	0.30	0.34	0.32
MD Tear, g	57	52	48	64	57	53
TD Tear, g	330	300	250	260	280	230
Fish Eyes, ft^{-2}	30	7	13	11	32	24

Some commercially available film resins were converted into film as described. The properties found are shown in Table XVI together with the properties of some of the films/resins blends of this invention.

TABLE XVI

COMPARISON OF COMMERCIAL FILM RESINS WITH INVENTION BLENDS

	Commercial Film Resins		Examples of Invention Blends			
	Hizex 7000F	Hostalen GM9255F	Blend No. 8A	Blend No. 11	Blend No. 10A	Blend No. 10
Melt Index, g/10 min.	0.03	0.06	0.09	0.06	0.06	0.07
HLMI, g/10 min.	10.1	9.7	9.1	5.0	5.4	7.0
Density, g/cc	0.9533	0.9578	0.9579	0.9578	0.9524	0.9512
Flexural Modulus, MPa	1327	1476	1550	1400	1250	1250
Tensile @ yield, MPa	28.6	27.0	N.A.	27.8	25.9	25.6
Tensile @ Break, MPa	16.7	39.2	N.A.	31.0	39.1	37.6
Elongation, %	90	1143	N.A.	820	1300	1140
Hardness, Shore D	68	66	N.A.	66	65	63
Bell ESCR, hrs	>1000	>1000	N.A.	>1000	>1000	>1000
Dart Impact, g, (26")	195	179	190	240	200	230
Spencer Impact, J	0.356	0.359	0.41	0.57	0.57	0.61
Elmendorf Tear, g						
MD	53	38	39	49	46	67
TD	128	100	320	220	340	330
Fish Eyes, ft^{-2}	4	10	50	1100	1200	1000

DISCUSSION OF RESULTS

A. Effects of Ratio of Components

One of the most important facts discovered in this work relating to film resins was that, in order to get uniform, homogeneous blends from two widely different molecular weight polymers using continuous processing equipment, it is preferred that >50% by weight of the blend be of the high molecular weight component. This is not necessarily true if batch processing equipment, such as a Banbury, is used to homogenize the mixture.

The explanation for this phenomenon may be that at compositions of less than 50% high molecular weight polymer, the low molecular weight polymer becomes the continuous phase. Due to the extremely low viscosity of the low molecular weight polymer, it is very difficult to apply the necessary shear stresses to the high molecular weight particles to make them disperse uniformly. However, when the concentration of high molecular weight polymer exceeds 50%, it becomes the continuous phase and can easily transmit the shear stresses to the low molecular weight particles. In order to be safe and achieve the best dispersion, it is preferred that the film composition contains at least 52% high molecular weight polymer.

The effects of film blend composition is presented in Table XV, blends 1 through 7. The film fish eye count is a convenient method of measuring the homogeneity of the blend. Note that the fish eye count was at a high level of $39/ft^2$ for the 50/50 blend, but decreased to $5/ft^2$ for the 60/40 blend. Also, the film tear strength improves with increasing high molecular weight polymer content. The exact degree of dispersion for any particular blend will depend upon the capabilities of the equipment used. However, the relative effect of concentration would be expected to apply in any equipment.

The results obtained for blends 8–11 indicate that blends exhibiting excellent impact properties, high tear strengths, high ESCR values and acceptable to high flexural modulus values are obtained with a 50/50 weight percent blend of high molecular weight and low molecular weight components. The high molecular weight component had a HLMI of about 0.2–0.4 with a density of about 0.935 g/cc while low molecular weight polymers having MI values ranging from about 100–210 and densities ranging from about 0.955–0.970 g/cc were employed. The data show that the high fisheye counts (660 to 1200) for blends 9–11 can be substantially reduced by approximately doubling the MI of the low molecular weight component, e.g. from about 100 to about 200.

In the series of blends 12–35 the high molecular weight component varied from 55–63 weight percent, the HLMI varied from about 0.9–2 and the density ranged from about 0.931–0.950 g/cc. The low molecular component varied from 45–37 weight percent, the MI varied from about 70–145 and the density ranged from about 0.955–0.970 g/cc. All of the blends exhibited a low fisheye count (0.5–29) showing the importance of having greater than 50 weight percent high molecular weight component to accomplish a homogeneous blend.

As the density of the high molecular weight component decreased from about 0.950 g/cc of blend 12 to about 0.931 g/cc of blend 35 the results show that a substantial increase in Dart impact, Elmendorf tear and ESCR values were obtained. That is, Dart impact increased from 45 to 150 g, the MD tear increased from 25 to 64 g, the TD tear increased from 110 to 330 g and ESCR increased from 101 to greater than 1000 hours. The MI, density and flexural modulus of the resulting blends depended upon the values of the high and low molecular weight components.

The data in Table XVI demonstrate at approximately equal blend MI and density values relative to Hizex and Hostalen commercial resins that the invention blends generally exhibit superior Elmendorf tear, Dart impact and Spencer impact values. However, the invention blends have unacceptably high fisheyes for film applications but may be suitable for other applications such as blow molded or injection molded containers and the like.

Based on the data presented, an invention blend, when optimized for film applications, is calculated to have acceptably low fisheyes and the physical properties given in Table XVII.

The calculated data given in Table XVII suggest that an optimized blend compared to commercial resins of similar melt index and density values will exhibit a superior balance of impact strength and tear strength.

The molecular weight distribution obtained with invention blends by gel permeation chromatography is demonstrated in FIGS. 8 and 9. They are clearly bimodal in character. FIG. 9 is based on a previously unreported 50/50 blend of high molecular weight polymer 2H and low molecular weight polymer 21 L.

Multiple regression analyses on the data obtained have been made; they show that the weight fraction of high molecular weight polymer has a negative effect upon the HLMI, MI and density of the blend. Increasing this variable has a positive effect upon both the MD and TD tear strength. Surprisingly, the dart and Spencer impact strengths were not significantly affected by the concentration of high molecular weight component over the range of compositions studied. The blends were composed of between 50 and 60% high molecular weight polymer. This relatively narrow range was desirable for two reasons. (1.) As discussed above, there is a practical or economical lower limit for the film resin blend of 50% high molecular weight component due to the homogenization problem. (2.) The melt index and high load melt index drop rapidly as the fraction of high molecular weight polymer increases. Thus, processability deteriorates at higher levels. This rather restricted range accounts for the fact that this variable does not show up as a statistically significant factor in the regression analysis of the dart and Spencer impact strength.

B. Effects of Molecular Weights of Components

The molecular weight (here described by HLMI and MI) of the high molecular weight component is the second most important factor in determining the properties of a film resin blend. FIGS. 1–7 illustrate the effects of this variable. Note, for example, that a HLMI of the high MW component below about 0.6 results in dart impact strength above 200 grams (FIG. 4). Also, the tear strength and Spencer impact strength are all functions of this variable. Thus, there is a definite advantage in connection with film resin applications in keeping the HLMI of the high molecular weight component as low as possible. Low HLMI values of the high molecular weight component make it difficult to maintain the melt index and HLMI of the blend at a sufficiently high level to achieve good processability while still adhering to the >50% rule discussed above.

The molecular weight of the low molecular weight component also enters into consideration but only to a minor extent. The melt index of the low molecular weight component does not appear as a significant variable in any of the film property regression analyses (see Table III). In fact, it is only important in determining the HLMI (but not the MI) of the blend. It appears that this component acts only as a lubricant or diluent to affect the HLMI of the blend. Thus, it is important to keep the MI of the low molecular weight material as high as possible in order to keep the HLMI of the blend sufficiently high to achieve good processability. Most preferably, the MI of the low molecular weight component is at least 200. The calculations used to prepare FIGS. 1–7 are all based on a blend melt index of 250 for the low molecular weight component.

C. Effects of Densities of Components

The third most important variable in determining the film properties of a blend is the density of the high molecular weight component. This varaible has a negative coefficient in each of the film property regression equations except the Spencer impact equation, where it was not significant. Thus, there is a definite advantage in keeping the density of the high molecular weight component as low as possible for maximum film properties. Of course, this must also be balanced against any specifications on density and stiffness.

On the other hand, the density of the low molecular weight component only shows up as significant in the regression equations for blend density and MD tear strength. Even in these cases it only has about ⅓ the effect of the density of the high molecular weight component. Thus, in order to achieve a high blend density and stiffness with high film strength properties it is best to use a high density low molecular weight component and a low density high molecular weight component. In other words, there is a definite advantage to placing the comonomer in the high molecular weight end of the molecular weight distribution of the blend. This is one of the advantages of using a blend approach to optimizing a polymer's molecular structure. There is no known way of controlling the distribution of comonomer with a single reactor product.

D. Comparison With Competitive Resins

Data for two leading commercial high molecular weight film resins, Hizex 7000F and Hostalen GM 9255F, are presented in Table XVI and compared with several of the inventions blend polymers. These films were all produced under identical conditions. Inspection of these results shows that the invention blends are generally superior to the commercial resins in all film properties. The greatest advantage for the blends appears in the very important TD tear strength where the blends of this invention surpass the commercial resins by a factor of at least 2.

The mathematical models of the blend resin properties of this invention may also be used to formulate a resin to match the HLMI, MI and density of a commercial polymer. Table XVII illustrates these results for a blend which exactly matches the melt index, HLMI and density of Hostalen GM 9255F.

TABLE XVII

COMPARISON OF COMMERCIAL FILM RESINS WITH CALCULATED PROPERTIES OF OPTIMIZED INVENTION BLEND

	Competitive Resins		Calculated Blend*		
	Hizex 7000F	Hostalen GM9255F	Calculated Values		95% Confidence Limits
Melt Index	0.03	0.06	0.06	0.02	0.10
HLMI	10.1	9.7	9.7	5.5	13.9

TABLE XVII-continued

COMPARISON OF COMMERCIAL FILM RESINS WITH CALCULATED PROPERTIES OF OPTIMIZED INVENTION BLEND

	Competitive Resins		Calculated Blend*		
	Hizex 7000F	Hostalen GM9255F	Calculated Values	95% Confidence Limits	
Density, g/cc	0.9533	0.9578	0.9577	0.9555	0.9600
Dart Impact, g	195	179	200	190	210
Spencer Impact, J	0.356	0.359	0.46	0.43	0.49
Elmendorf Tear, g					
MD	53	38	41	35	47
TD	128	100	280	220	350

*Blend Composition
High MW Component:
HLMI = 0.35 g/10 min.
Density = 0.940 g/cc
Weight Fraction = 52%
Low MW Component:
Melt Index = 300 g/10 min.
Density = 0.970 g/cc
Weight Fraction = 48%

E. Comparison of Hostalen Film Resin With Invention Film Resin Blend

A commercially available film resin was compared with the blend of this invention with the following results:

TABLE XVIIA

	Invention Blend*	Hostalen GM 9255F
HLMI, g/10 min.	7.4	9.7
MI, g/10 min.	0.09	0.06
Density, g/cc	0.946	0.9578
Dart Impact, g, 26"	213	190
Spencer Impact, J	0.55	0.41
Elmendorf Tear, g		
MD	37	38
TD	394	100
Fisheyes, ft^{-2}	12	10
Film Thickness, mils	1.0	1.0
Blow Up Ratio	4:1	4:1

*Blend Composition
High MW Component:
HLMI = 0.36 g/10 min.
Density = 0.9340 g/cc
Weight Fraction = 52%
Low MW Component:
MI = 112 g/10 min.
Density = 0.9571 g/cc, Weight Fraction = 48%

The results in Table XVIIA show the invention blend to be superior to the commercial resin in dart and Spencer impact values, equivalent in MD Elmendorf tear and about 4-fold better in TD Elmendorf tear. The fisheye content of each film is about the same. Note that film properties of this polymer are all significantly superior to those of the Hostalen resin. Thus, both the actual, observed blend data and the predictions from the models are in agreement with the conclusion that a superior film resin can be produced by this technique.

F. Environmental Stress Crack Resistance and Stiffness

Another important property of the blend resins of this invention is their outstanding environmental stress crack resistance. Several of the samples are compared with data from polymers of comparable melt index and density in Table XVIII produced with a commercially available chromium oxide supported on coprecipitated silica-titania (cogel) catalyst.

TABLE XVIII

COMPARISON OF ESCR DATA FOR BLENDS WITH COMPARABLE COGEL RESINS

	Melt Index (g/10 min)	Density (g/cc)	Flexural Modulus (MPa)	Bell ESCR (hrs)
		0.9500		
Control	0.19	0.9503	1179	530
Control	0.12	0.9503	1172	400
Invention Blend	0.21	0.9500	1255	>1000
		0.9536		
Control	0.24	0.9536	1303	150
Control	0.22	0.9537	1317	115
Invention Blend	0.20	0.9536	1400	>1000
		0.9540		
Control	0.30	0.9543	1372	110
Control	0.20	0.9540	1296	130
Invention Blend	0.12	0.9547	1551	>1000
		0.9570		
Control	0.17	0.9573	1374	326*
Control	0.18	0.9568	1360	326*
Control	0.19	0.9572	1410	338*
Invention Blend	0.18	0.9570	1556	>1000

*These three polymers were made from 1000° F. activation temperature catalysts to give maximum ESCR.

Note that in all cases the cogel polymers have ESCR values of only a few hundred hours, while all of the blends have ESCR values of >1000 hours. In fact, not one single specimen failed during the 1000 hours for any of the blends in Table XVIII.

Significantly, the stiffness of these polymers is in every case greater than that of the comparable cogel polymers by approximately 100 MPa. Thus the resins of this invention have achieved the outstanding feat of both superior stiffness and ESCR.

Several of these polymer blends were evaluated in blow molded bottles, where it was noted that they were remarkably uniform and free of streaks. Their color and odor were also excellent. These resins were judged to be superior to typical polyethylene resins in this regard.

EXAMPLE XII

In this example, 42 blends were prepared from resins within the limits specified above and their physical properties and flow properties were determined. Results are listed in Table XV. Mathematical regression analysis of the results obtained was made to ascertain the significance of the independent variables on blend properties. The following significant dependencies were found:

$$(HLMI)_{Blend} = 55.67 - 108.33(W_1) + 11.61\,(HLMI_1) + 0.021\,MI_2$$

$$(MI)_{Blend} = 0.8968 - 1.761(W_1) + 0.231(HLMI_1)$$

$$(Density)_{Blend} = -0.053 - 0.0393(W_1) + 0.644(D_1) + 0.439(D_2)$$

$$(Dart\ Impact)_{Blend} = 2165 - 2063(D_1) - 75.07(HLMI_1)$$

$$[Spencer(Joules)]_{Blend} = 0.5107 - 0.1369(HLMI)_1$$

$$(Elmendorf, MD)_{Blend} = 2038 + 152.8(W_1) - 1671(D_1 - 9.74\,(HLMI_1) - 518(D_2)$$

$$(Elmendorf, TD)_{Blend} = 5870 + 83.88(W_1) - 6367(D_1) - 106.7(HLMI_1)$$

W_1 = Weight fraction of high MW component
D_1 = Density of high MW component
$HLMI_1$ = HLMI of high MW component
D_2 = Density of low MW component
MI_2 = MI of low MW component

Conclusions reached from multiple regression analysis:

1. The HLMI and MI of the blend is primarily dependent on weight fractions and HLMI of the high molecular weight component.

2. Density of the blend is primarily dependent on the densities of each of the components.

3. Dart impact of the blend is primarily dependent on the density and HLMI of the high molecular weight component.

4. Spencer impact of the blend is primarily dependent on the HLMI of the high molecular weight component.

5. Elmendorf tear, MD, is dependent on weight fraction, density and HLMI of the high molecular weight component and the density of the low molecular weight component.

6. Elmendorf tear, TD, is dependent on the weight fractions, density and HLMI of the high molecular weight component.

Reasonable variations and modifications can be made in this invention without departing from the spirit and scope thereof.

What is claimed is:

1. Process to produce an ethylene polymer resin mixture having a density in the range of 0.940–0.965 g/cc comprising blending

(a) 40 to 70 parts by weight of a high molecular weight, low density ethylene polymer having a high load melt index (HLMI) in the range of about 0.1 to about 1.5 g/10 minutes, a density from about 0.930 to 0.945 g/cc, a heterogeneity index of <10 and having essentially no other branching than short chain branching, and

(b) 60 to 30 parts by weight of a low molecular weight, high density ethylene polymer having a melt index (MI) in the range of 45 to 300 g/10 minutes, a density above about 0.950, a heterogeneity index of <6 and being essentially linear.

2. Process in accordance with claim 1 wherein both ethylene polymers blended have a narrow molecular weight distribution.

3. Process in accordance with claim 1 wherein said high molecular weight ethylene polymer used is a polymer of ethylene and 0 to 30 weight percent mono-1-olefin having 3–10 carbon atoms and said low molecular weight ethylene polymer used is an ethylene homopolymer.

4. Process in accordance with claim 1 wherein neither said high molecular weight ethylene polymer nor said low molecular weight ethylene polymer has any substantial long chain branching.

5. Process in accordance with claim 3 wherein said high molecular weight ethylene copolymer has a HLMI in the range of 0.2–0.6, wherein the low molecular weight ethylene homopolymer has a melt index (MI) in the range of about 100–300, wherein the low molecular weight ethylene homopolymer is essentially linear and wherein the high molecular weight ethylene copolymer has essentially only short chain branching from the comonomer but essentially no long chain branching.

6. Process in accordance with claim 1 wherein both ethylene polymers are blended as polymer fluff to obtain a polymer fluff blend as the product.

7. Process in accordance with claim 1 wherein said high molecular weight ethylene polymer has a density in the range of about 0.930 to 0.945 g/cc and said low molecular weight ethylene polymer has a density in the range of about 0.950 to 0.975 g/cc.

8. Ethylene polymer blend produced in accordance with the process of one of the claims 1–6 and 7.

9. Ethylene polymer blend the polymer component of which consists essentially of

(a) 40–70 parts by weight of a high molecular weight, low density ethylene polymer having a high load melt index (HLMI) in the range of about 0.1 to about 1.5 g/10 min, a density below about 0.945 g/cc, a heterogeneity index of <10 and having essentially no other branching than short chain branching, and

(b) 60–30 parts by weight of a low molecular weight, high density ethylene polymer having a melt index (MI) in the range of 45–300 g/10 minutes, a density above about 0.950, a heterogeneity index of <6 and being essentially linear.

10. Blend in accordance with claim 8 wherein both ethylene polymers blended have a narrow molecular weight distribution.

11. Blend in accordance with claim 8 wherein said high molecular weight ethylene polymer is a copolymer of ethylene and 0 to 30 weight percent mono-1-olefin having 3–10 carbon atoms and said low molecular weight ethylene polymer is an ethylene homopolymer.

12. Blend in accordance with claim 11 wherein said high molecular weight ethylene copolymer has a high load melt index (HLMI) in the range of 0.2–0.6, wherein the low molecular weight ethylene homopolymer has a melt index (MI) of about 100–300, wherein the low molecular weight ethylene homopolymer is essentially linear and wherein the high molecular weight ethylene copolymer is also essentially linear and has essentially only short chain branching from the comonomer.

13. Ethylene polymer blend having a density in the range of 0.940–0.965, the polymer component of which consists essentially of

(a) a 40–70 parts by weight of high molecular weight low density ethylene polymer randomly copolymerized from ethylene and 5 to 10 weight % of a mono-1-olefin of 4 to 8 carbon atoms having a high load melt index in the range of 0.1 to 1.5, a heterogeneity index <10 and having essentially no other branching than short chain branching and a density from about 0.930 to 0.945, and

(b) 60–30 parts by weight of a low molecular weight high density ethylene homopolymer having a melt index in the range of 45 to 300 and a density above about 0.950, a heterogeneity index of <6 and being essentially linear.

14. Ethylene polymer blend having a density in the range of about 0.930 to 0.945, the polymer component of which consists essentially of

(a) 40–70 parts by weight of a high molecular weight, low density ethylene polymer having a high load melt index (HLMI) in the range of about 0.1 to about 1.5 g/10 min, having a density in the range of about 0.930 to 0.945 g/cc, a heterogeneity index <10 and having essentially no other branching than short chain branching, and having a content of copolymerized comonomer of 5 to 10 weight percent of at least one olefin having 4 to 10 carbon atoms per molecule,

(b) 60–30 parts by weight of a low molecular weight high density ethylene polymer having a melt index (MI) in the range of 45–300 g/10 minutes, having a density of about 0.950 to 0.975 g/cc, a heterogeneity index of <6 and being essentially linear and having a content of copolymerized comonomer, if any, of less than about 2 weight percent of olefin having 4 to 10 carbon atoms per molecule.

* * * * *

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
CERTIFICATE OF CORRECTION

PATENT NO. : 4,461,873

DATED : July 24, 1984

INVENTOR(S) : Fay W. Bailey; William M.Whitte

It is certified that error appears in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

Column 28, line 34 (Claim 13, line 4), "a 40-70 parts by weight of"

should be --- 40-70 parts by weight of a ---.

Signed and Sealed this

Twenty-second Day of *January 1985*

[SEAL]

Attest:

DONALD J. QUIGG

Attesting Officer *Acting Commissioner of Patents and Trademarks*

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
CERTIFICATE OF CORRECTION

PATENT NO. : 4,461,873

DATED : July 24, 1984

INVENTOR(S) : Fay W. Bailey; William M.Whitte

It is certified that error appears in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

Column 28, line 34 (Claim 13, line 4), "a 40-70 parts by weight of" should be --- 40-70 parts by weight of a ---.

Signed and Sealed this

Twenty-second Day of *January 1985*

[SEAL]

Attest:

DONALD J. QUIGG

Attesting Officer *Acting Commissioner of Patents and Trademarks*

74

RESINAS HDPE PARA USO EN TUBO DE PRESIÓN Y APLICACIONES RELACIONADAS

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud reivindica prioridad de la Solicitud de Patente U.S. Serie No. 10/835,755 titulada "RESINAS HDPE PARA USO EN TUBO DE PRESIÓN Y APLICACIONES RELACIONADAS" que se incorpora aquí en su totalidad.

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se relaciona con el campo de las composiciones de poliolefina, los métodos para producir las composiciones de poliolefina, artículos para fabricación utilizando composiciones de poliolefina, y procesos para producir artículos de manufactura utilizando composiciones de poliolefina.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El polietileno (PE) es consumido en los Estados Unidos a una proporción de más de diez millones de toneladas métricas cada año. La naturaleza semi-cristalina del

polietileno la hace un material de escogencia para muchos bienes y especialmente aplicaciones. La cristalinidad ofrece muchas características deseables al PE tal como rigidez, resistencia, barrera para el trasporte de gas, resistencia química, y estabilidad dimensional. La fase no cristalina puede impactar tales atributos como la dureza y la resistencia a permitir el crecimiento de cuarteaduras.

Actualmente, una variedad de resinas PE se puede utilizar para producir tubos de alta rigidez utilizados en transporte de agua, gas, y otras aplicaciones de transporte de fluidos. El tubo de polietileno clasificado como PE-100, MRS 10, o ASTM D3350 clasificación de celda típica 345566C es especialmente deseable para uso bajo condiciones que requieran calificaciones de alta presión. Para obtener una clasificación PE-100, un tubo PE-100 se requiere que cumpla ciertos estándares de rigidez específicos, resistencia a crecimiento de cuarteadura lento, resistencia a ataque químico, y resistencia a la baja temperatura (expresada como propagación de cuarteadura rápida). Además, tal tubo debe cumplir con un estándar de deformación que se determina bajo presión a temperaturas elevadas. La resina que se puede emplear para producir tanto tubo PE-100 de diámetro pequeño (1 a 12 pulgadas de diámetro) como de

diámetro grande (mayor de 12 pulgadas de diámetro) se describe en la Patente U.S. 6,827,678, publicada en octubre 23, 2003, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

También es deseable que el tubo PE-100 exhiba dureza. Esta característica puede ser importante en muchas aplicaciones de tubo de polietileno, tal como, cuando el tubo es enterrado bajo tierra o cuando el tubo es utilizado para transportar suspensiones gruesas o abrasivas. De acuerdo con esto, subsiste la necesidad de una resina y un tubo PE-100 hecho de esta, que tenga propiedades físicas mejoradas y propiedades de resistencia del impacto.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Esta invención se relaciona con composiciones de poliolefina, métodos para producir las composiciones de poliolefina, artículos para elaboración utilizando composiciones de poliolefina, y procesos para producir tubos y otros artículos de elaboración utilizando composiciones de poliolefina. Más específicamente, esta invención se relaciona con la producción de tubos de

polietileno clasificación PE-100 y resina utilizada para hacer tal tubo que tiene dureza mejorada.

Esta invención comprende resinas de polietileno, resinas de polietileno de alta densidad, métodos para elaboración y utilización de resinas de polietileno, artículos de manufactura utilizando composiciones de polietileno, y procesos para producir artículos de manufactura utilizando composiciones de polietileno. En el curso del examen de mezclas de polímero, se desarrolló una composición de polímero de alto desempeño que suministra una combinación útil de propiedades tal como polidispersibidad, distribución de ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas, y similares, como se indica por las mediciones tales como la dureza en impacto Charpy y los valores de resistencia al crecimiento de cuarteadora lenta de alta tensión PENT. Por ejemplo, las resinas de la presente invención exhiben características de procesamiento y propiedades que son adecuadas para, entre otros usos, aplicaciones en tubo de presión.

En un aspecto, la presente invención suministra una mezcla de dos diferentes polietilenos de tal forma que la

mezcla satisface algunos criterios para calificarlo como resinas HDPE PE-100. Los polietilenos componentes de esta invención pueden ser típicamente producidos al utilizar catalizadores tipo Ziegler-Natta o tipo metaloceno utilizando una aproximación de reactor en serie o en paralelo. La composición de polímero que comprende una mezcla de polímero se puede preparar con cualquier método conocido en la técnica, incluyendo, pero no estando limitado a, mezclar dos diferentes polímeros de etileno, o elaborando los polímeros catalíticamente utilizando una aproximación de reactor en serie o en paralelo. Típicamente, la aproximación comercial habitual para producir resinas PE-100 incluye mezclar dos polietilenos con amplia distribución de peso molecular (MWD) caracterizado por diferentes pesos moleculares y contenidos de ramificación de cadena corta (SCB).

En otro aspecto, esta invención suministra una composición de polímero que comprende un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno que tiene una distribución de ramificación de cadena corta sustancialmente uniforme (SCB) a través del MWD, y un componente de peso molecular bajo que comprende un homopolímero o copolímero de etileno.

Otro aspecto de esta invención es una composición que comprende:

a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta sustancialmente constante (SCB) a través de la distribución del peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y

b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o un copolímero caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

En un aspecto, el homopolímero o copolímero de etileno de los componentes de bajo y alto peso molecular se caracterizan por bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas. Típicamente, la composición puede comprender desde 45 a 75 partes en peso de componente de alto peso molecular y desde 55 a 25 partes en peso de componente de bajo peso molecular. Además, el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se puede además caracterizar por un M_w de peso molecular que varía

desde 250 a 1,000 kg/mol. En otro aspecto, el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura puede ser de 5 a 7.

Aún otro aspecto de esta invención es una composición de polímero en donde la energía Charpy a temperatura ambiente Razor-Notched y PENT de alta tensión (PENT estándar que utiliza una carga inicial de 3.8 MPa) para las composiciones de mezcla de polímero que indican desempeño excepcional. En este aspecto, por ejemplo, la composición se puede caracterizar por una dureza al impacto Charpy a temperatura ambiente mayor de 1.5 J, y una densidad mayor o igual a 0.94 g/cc. En otro aspecto, la composición se puede caracterizar por una dureza al impacto Charpy a temperatura ambiente mayor de 2 J, y una densidad mayor o igual de 0.94 g/cc. La composición de mezcla de polímero de esta invención se puede caracterizar por un valor de resistencia al crecimiento de cuarteadura lenta PENT de alta tensión con una carga inicial de 3.8 MPa mayor o igual a 1000 horas, mayor o igual a 3000 horas, mayor o igual a 5000 horas, o mayor o igual a 6000 horas.

En aún otro aspecto, esta invención suministra un artículo que comprende una composición, en donde la composición comprende:

a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta sustancialmente constante (SCB) a través de la distribución del peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y

b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o un copolímero caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol. En este aspecto, el articulo puede ser un tubo, un recipiente, un utensilio, una película, un producto de película, un tambor, un tanque de combustible, una geomembrana, un recubrimiento interior, o similar. Además, el articulo puede comprender un tubo PE-100.

Esta invención proporciona además un método para elaborar un tubo PE-100 que comprende extrudir la composición de polímero descrita aquí en un estado fundido

a través de una boquilla para formar el tubo PE-100 y enfriar el tubo.

Además, esta invención suministra un método para elaborar una composición que comprende combinar:

a) de 45 a 75 partes en peso de componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta sustancialmente constante (SCB) a través de la distribución del peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y

b) de 55 a 25 partes en peso de componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o un copolímero caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

Además, la presente invención proporciona un proceso para elaborar una película de polímero que comprende extrudir una composición de polímero fluida, en donde la composición es como se describió aquí.

Estas y otras características, aspectos, modalidades, y ventajas de la presente invención serán evidentes después de una revisión de la siguiente descripción detallada de las características descritas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La siguiente es una breve descripción de las figuras.

La FIGURA 1 es una gráfica que ilustra la distribución de ramificación de cadena corta sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular de la resina componente de alto peso molecular CP-1. Esta resina se utiliza en el componente de alto peso molecular de las resinas de la invención serie 2.

La FIGURA 2 es una gráfica comparativa que ilustra la localización del pico (t_{pico}) de las exotermas de cristalización isotérmica con respecto a la temperatura de cristalización tanto para las mezclas de polímero de la invención como las comparativas.

La FIGURA 3 es una gráfica del pico del punto de fusión (T_m) graficado como una función de la temperatura de

cristalización tanto para las mezclas de polímero de la invención como la comparativa.

La FIGURA 4 suministra una gráfica comparativa del esfuerzo y tensión de ruptura tanto para las mezclas de polímero de la invención como comparativa, con respecto a la composición.

La FIGURA 5 es una gráfica de las curvas tensiles de materia prima tanto para las mezclas de polímero de la invención como comparativa de esta invención, graficadas como carga versus extensión.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención suministra composiciones de resina de polietileno, métodos para elaborar y utilizar las composiciones de polietileno, artículos para elaboración utilizando composiciones de polietileno, y procesos para producir artículos de manufactura utilizando composiciones de polietileno. Así, esta invención suministra composiciones de polímero caracterizadas por una combinación útil de las propiedades tales como polidispersidad, distribución de ramificación de cadena

corta, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas, y similares, que logran los materiales de alto desempeño. Las características de alto desempeño se pueden demostrar mediante la dureza y resistencia mejoradas a la propagación de cuarteaduras lentas propiedades de estas resinas, que ilustran su utilidad en las aplicaciones de tubo de presión.

En un aspecto, la presente invención suministra resinas bimodales que comprenden un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular. Típicamente, el componente de alto peso molecular se puede caracterizar por: 1) una distribución de peso molecular relativamente estrecha; 2) una distribución de ramificación de cadena corta que es sustancialmente constante sobre la distribución de peso molecular y 3) la ausencia de cantidades sustanciales de ramificaciones largas reológicamente significativas. Típicamente, el componente de bajo peso molecular comprende niveles bajos de ramificaciones largas reológicamente significativas. Las resinas de esta invención se caracterizan típicamente por dureza y resistencia mejoradas a las propiedades de crecimiento de cuarteadura lenta, medidas mediante la dureza al impacto Charpy y el PENT de tensión alta. Esta

invención también suministra resinas de distribución de peso molecular amplio en las cuales la ramificación de la cadena corta (SCB) ha sido sustancialmente aislada en el extremo de peso molecular alto de la distribución, y la distribución de la ramificación de cadena corta es sustancialmente constante sobre el extremo de peso molecular alto.

Las resinas bimodales de la presente invención, así como también las resinas de peso molecular amplio en las cuales el SCB ha sido sustancialmente aislado en el extremo de peso molecular alto se pueden producir mediante una variedad de procesos, que incluyen, pero no están limitados a, combinación de mezcla física de polímeros componentes, procesos de polimerización utilizando reactores en serie o multi zona, procesos de polimerización utilizando catalizadores multi componente, y similar. De acuerdo con esto, las composiciones de la presente invención no están restringidas de acuerdo a ningún método de preparar la composición.

Componentes de la Composición de Polímero

La presente invención suministra resinas bimodales que comprenden un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular. Además, esta invención también suministra resinas de distribución de peso molecular amplio (MWD) en las cuales las características descritas aquí para el componente de peso molecular alto de una resina bimodal se encuentran en el extremo del peso molecular alto del MWD amplio. Así, cualesquiera propiedades, especificaciones o características atribuidas al componente de peso molecular alto de una resina bimodal de esta invención también describen y se pueden atribuir a extremo de peso molecular alto del MWD de cualquier resina de distribución de peso molecular amplio de esta invención.

Las características del peso molecular de algunos componentes de mezclas representativos utilizados aquí se suministran en la Tabla 2. Su contenido SCB (desde un co-monómero de 1-hexeno) se estiman utilizando RMN también se lista en la misma tabla. Las resinas HP-1 y HP-2 son homopolímeros de peso molecular alto de MWD estrecho, siendo el peso molecular de HP-2 considerablemente mayor que el de HP-1. La resina CP-1 es un copolímero de peso molecular alto de MWD estrecho, con 5.6 SCB/1000 carbonos de estructura. El peso molecular y el MWD de CP-1 y HP-1

son similares, sin embargo ellos difieren en su contenido de SCB. Las resinas LCP-1 y 516-2 son componentes de mezclas de bajo peso molecular, siendo el LCP-1 un copolímero. El promedio del contenido SCB en CP-1 y LCP-1 se verificó para ser sustancialmente constante a través del MWD completo utilizando una técnica SEC-FTIR secuencial recientemente desarrollada (ver: P.J. DesLauriers, D.C. Rohlfing y E.T. Hsieh, *Polymer*, 43, 159 (2002); que se incorpora aquí como referencia en su totalidad). Así, el contenido de SCB promedio en el CP-1 y LCP-1 es aproximadamente constante a través de su MWD.

Componente de Alto Peso Molecular. En un aspecto, esta invención puede suministrar una composición que comprende:

a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n (índice de polidispersibidad o PDI) menor o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta sustancialmente constante (SCB) a través de la distribución del peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y

b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o un copolímero caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

Así, en este aspecto, el componente de alto peso molecular se puede caracterizar típicamente por:1) una distribución de peso molecular relativamente estrecho; 2) una distribución de ramificación de cadena corta que es sustancialmente constante sobre la distribución de peso molecular; 3) la ausencia de ramificaciones largas reológicamente significativas. La Tabla 2 suministra datos de caracterización para algunos componentes de polímero de alto peso molecular individuales representativos utilizados para preparar tanto las mezclas de polímero de la invención como la comparativa de la presente invención. Los componentes de alto peso molecular listados en la Tabla 2 son CP-1, HP-1, HP-2, y 516-1.

En otro aspecto, los polímeros de componente de alto peso molecular de esta invención se caracterizan por tener niveles bajos de ramificaciones largas reológicamente significativas, significando que la proporción de la viscosidad de corte cero (η_0, en Pa-seg) al peso molecular promedio de peso (M_w, en kg/mol) es típicamente menor o

igual a 1,500 Pa-seg/kg/mol. Esta proporción de η_0 a M_w también puede ser menos de 1,000 Pa-seg/kg/mol, y en otro aspecto, puede ser menor de 700 Pa-seg/kg/mol.

En aún otro aspecto de esta invención, los polímeros de componente de alto peso molecular de esta invención se caracterizan por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, significando que la proporción de viscosidad de corte cero (η_0, en Pa-seg) al peso molecular promedio de peso (M_w, en kg/mol) es de 100 a 1,500 Pa-seg/kg/mol. Esta proporción de η_0 a M_w también puede ser de 200 a 1,000 Pa-seg/kg/mol, o desde 300 a 700 Pa-seg/kg/mol.

En otro aspecto, una característica de los polímeros de la invención suministrada en los Ejemplos y Tablas es que, entre otras cosas, el componente de alto peso molecular se prepara típicamente utilizando un catalizador de metaloceno y su distribución de ramificación de cadena corta es sustancialmente constante a través de su MWD. En comparación, el componente de alto peso molecular de la resina H516B (516-1) se prepara utilizando un catalizador Ziegler-Natta clásico y su distribución es SCB es heterogénea a través de su MWD.

La distribución de peso molecular relativamente estrecha del componente de alto peso molecular se puede ver en su índice de polidispersidad bajo. Así, el componente de alto peso molecular de la presente invención puede comprender un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5. En ya otro aspecto, el componente de alto peso molecular puede comprender un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.3, o menor que o igual a 3.1. En comparación, el índice de polidispecidad de 516-1 es medido para ser 4.5.

Esta invención también suministra un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por, en un aspecto, un M_z/M_w menor que o igual a 3. En otro aspecto, el copolímero de etileno se puede caracterizar por un M_z/M_w menor que o igual a 2.7, o un M_z/M_w menor que o igual a 2.5.

La distribución de ramificación de cadena corta que es sustancialmente constante sobre la distribución de peso molecular, típicamente, por ejemplo, en un rango de peso molecular M_w de 250 a 1,000 kg/mol, como se determinó

experimentalmente, se ve en la Figura 1 para el componente de alto peso molecular CP-1. La Figura 1 indica que los polímeros de componente de alto peso molecular de esta invención tienen un perfil de ramificación de cadena corta plano o sustancialmente plano a través de su distribución de peso molecular. Esta característica indica que la ramificación de cadena corta de los polímeros de la presente invención permanece sustancialmente constante a través del rango relativamente estrecho de pesos moleculares. En un aspecto, el termino sustancialmente constante se utiliza típicamente aquí para indicar que el rango de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de estructura (1000C) puede variar sobre el rango total de menos de o igual a 1 SCB/1000C a través del perfil de peso molecular. Esto es, la variación en el rango de las ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de estructura puede típicamente variar más o menos 0.5 SCB/1000C del promedio de contenido de SCB a través de su perfil de peso molecular, para un rango total de menos de o igual a 1 SCB/1000C a través del perfil de peso molecular del polímero. Para los componentes de alto peso molecular de la presente invención, la variación en el rango de las ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de estructura también puede variar más o menos 0.4 SCB/1000C

del contenido SCB promedio a través de su perfil de peso molecular, para un rango total de menos de o igual a 0.8 SCB/1000C. En aún otro aspecto, el componente de alto peso molecular de la presente invención puede comprender un copolímero de etileno caracterizado por un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) de 4 a 8 ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de estructura. Así, el número de SCB/1000C es un parámetro diferente o una medición que la naturaleza sustancialmente constante del número de SCB/1000C. En este aspecto, el SCB también puede ser de 4.5 a 7.5 SCB/1000C, de 5 a 7 SCB/1000C, o 6 SCB/1000C.

El término componente de alto peso molecular se utiliza típicamente aquí para referirse a un polímero caracterizado por un M_w de 250 kg/mol a 1000 kg/mol. En otro aspecto, el componente de alto peso molecular se puede caracterizar por un M_w de 275 kg/mol a 800 kg/mol, o de 300 kg/mol a 600 kg/mol.

En otro aspecto, el componente de alto peso molecular de la presente invención puede comprender un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por

1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8 a través del MWD, en un rango de peso molecular M_w de 250 a 1000 kg/mol. El copolímero de etileno también se puede caracterizar por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 5 a 7 a través del MWD, típicamente, en un rango de peso molecular M_w de 250 a 1000 kg/mol.

La composición de la presente invención puede comprender de 45 a 75 partes en peso de componente de alto peso molecular y de 55 a 25 partes en peso de componente de bajo peso molecular, para suministrar las propiedades de resina deseadas. Además, la composición de la presente invención también puede comprender de 50 a 60 partes en peso de componente de alto peso molecular y de 50 a 40 partes en peso de componente de bajo peso molecular.

En otro aspecto de esta invención, el componente de alto peso molecular puede comprender un copolímero de etileno y otra α-olefina (mono-1-olefina), en la cual el copolímero pueda tener entre 0.001 y 30 por ciento en peso y en donde la mono-1-olefina pueda tener de 3 a 12 átomos de carbono.

Componente de Bajo Peso Molecular. En un aspecto, y además del componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno descrito aquí, la presente invención típicamente puede comprender un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero o copolímero de etileno, en donde el homopolímero o copolímero se puede caracterizar por un M_w de 15 a 75 kg/mol. Además, el homopolímero o copolímero de etileno componente de bajo peso molecular se puede caracterizar por un M_w de 25 a 60 kg/mol, o un M_w de 30 a 50 kg/mol. La Tabla 2 suministra datos de caracterización para algunos componentes de polímero de bajo peso molecular y alto peso molecular individuales representativos utilizados para preparar las mezclas de polímero de la presente invención. Los componentes de bajo peso molecular listados en la Tabla 2 son LCP-1 y 516-2.

En otro aspecto, los polímeros componentes de bajo peso molecular de esta invención se caracterizan por tener niveles bajos de ramificaciones largas reológicamente significativas, significando que la proporción de la viscosidad de corte cero (η_0, en Pa-seg) al peso molecular promedio de peso (M_w, en kg/mol) es típicamente menor o

igual a 1,500 Pa-seg/kg/mol. Esta proporción de η_0 a M_w también puede ser de menos de 1,000 Pa-seg/kg/mol, y en otro aspecto, puede ser menor o igual a 700 Pa-seg/kg/mil.

En aún otro aspecto de esta invención, los polímeros componentes de bajo peso molecular de esta invención se caracterizan por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, de tal forma que la proporción de la viscosidad de corte cero (η_0, en Pa-seg) al peso molecular promedio de peso (M_w, en kg/mol) es de 100 a 1,500 Pa-seg/kg/mol. La proporción del η_0 a M_w también puede ser de 200 a 1,000 Pa-seg/kg/mol, o desde 300 a 700 Pa-seg/kg/mol.

Preparación de Componentes de Mezcla de Polímero

La presente invención suministra una composición que comprende un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno y un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero o copolímero de etileno. Los componentes de la mezcla de polímero se pueden obtener comercialmente o se pueden preparar de acuerdo a cualquier método conocido por un experto en la técnica. Un método para obtener los componentes

individuales de la composición de catalizador es mediante los métodos catalíticos que emplean sistemas de catalizador basados en metaloceno. Ejemplos de algunos de estos métodos se suministran aquí. Sin embargo, la composición descrita aquí es independiente de cómo se preparan u obtienen los componentes individuales. Además, la composición descrita aquí es independiente de cualquier método para elaborar los componentes de mezcla de polímero, o cualquier método para elaborar la mezcla de polímero misma.

Comonómeros de Componente de Alto Peso Molecular. En un aspecto, el componente de alto peso molecular de la composición de polímero de esta invención comprende típicamente un copolímero de etileno y otro compuesto olefínico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono por molécula y que tiene al menos un enlace doble olefínico. Así, el copolímero de alto peso molecular de etileno típicamente comprende una cantidad mayor de etileno (> 50 por ciento moles) y una cantidad menor de comonómeros (< 50 por ciento moles), aunque este no sea un requisito. En otro aspecto, los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono por molécula, de 3 a 8 átomos de carbono por molécula, o de 3 a 6 átomos de carbono por molécula.

En un aspecto, las olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminal (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas se pueden emplear como comonómeros en esta invención. Por ejemplo, las olefinas típicas que se pueden copolimerizar con etileno para formar componente de alto peso molecular de esta invención incluyen, pero no están limitadas a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octénos normales, los cuatro nonénos normales, los cinco decenos normales, y mezclas de cualquiera de dos o más de estos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen pero no están limitadas a, ciclopenteno, ciclo hexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también se pueden copolimerizar con etileno como se describe aquí.

En un aspecto, la cantidad de comonómeros introducida en la zona del reactor para producir el copolímero es generalmente de 0.001 a 30 por ciento en peso de comonómeros con base en el peso total del monómero y comonómeros. En otro aspecto, la cantidad de comonómeros

también puede ser de 0.01 a 20 por ciento en peso de comonómeros o de 0.1 a 10 por ciento en peso de comonómeros con base el peso total del monómero y comonómeros. Alternativamente, y en otro aspecto, la cantidad de comonómeros suficiente para dar las concentraciones anteriormente descritas de comonómeros en peso en el copolímero mismo se pueden utilizar.

En un aspecto, el componente de bajo peso molecular de la composición de polímeros de esta invención, como el componente de alto peso molecular, también puede comprender un copolímero de etileno y otro compuesto olefínico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono por molécula y que tiene al menos un enlace doble olefínico. En este caso, en el copolímero de bajo peso molecular de etileno también comprende típicamente una cantidad mayor de etileno (> 50 por ciento moles) y una cantidad menor de comonómeros (< 50 por ciento moles), aunque este no sea un requisito. En otro aspecto, los comonómeros que se pueden copolimerizar con etileno pueden tener de 3 a 12 átomos de carbono por molécula, de 3 a 10 átomos de carbono por molécula, de 3 a 8 átomos de carbono por molécula o de 3 a 6 átomos de carbono por molécula.

Preparación Catalítica de los Componentes de Poliolefina. La composición de polímero de esta invención que comprende una mezcla de polímero se puede preparar mediante cualquier método conocido de la técnica, incluyendo, pero no estando limitado a, mezclar dos diferentes polímeros de etileno haciendo el polímero catalíticamente en un reactor simple con un catalizador doble, o haciendo los polímeros catalíticamente utilizando reactores dobles operados en una aproximación de reactor en series o paralelo. Típicamente, la aproximación comercial habitual para producir resinas PE100 incluye mezclar dos polietilenos de distribución de peso molecular amplio (MWD) caracterizados mediante diferentes pesos moleculares y contenidos de ramificación de cadena corta (SCB). En un aspecto, el copolímero de etileno de alto peso molecular y el homopolímero de etileno de bajo peso molecular se puede obtener de fuentes comerciales, o se puede preparar de acuerdo a métodos conocidos por aquellos expertos en la técnica.

En otro aspecto, los métodos mediante los cuales los polímeros de esta invención se pueden preparar incluyen, pero no están limitados a, hacer reaccionar los monómeros de olefina con un catalizador que comprende el producto de

contacto de al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de organoaluminio, y al menos un óxido sólido químicamente tratado.

En un aspecto, la composición de catalizador típica que se puede utilizar para preparar las resinas de la invención incluyen al menos un compuesto de metaloceno, al menos un compuesto de órgano aluminio, y al menos un óxido sólido químicamente tratado, en donde:

a) el metaloceno tiene la fórmula:

$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$, en donde

M^1 se selecciona de titanio, circonio, o hafnio;

(X^1) y (X^2) son independientemente seleccionados de ciclopentadienilo, un indenilo, un fluórenilo, o un análogo sustituido de éstos;

(X^1) y (X^2) están opcionalmente conectados por un grupo de puente sustituido o no sustituido que comprende:

i) un átomo seleccionado de carbono, silicio, germanio, o estaño, unido tanto a (X^1) como a (X^2); o

ii) dos o más átomos de carbono contiguos en una cadena, un extremo de los cuales está unido a

(X^1) y otro extremo de los cuales está unido a (X^2); y

(X^3),(X^4), cualquier sustituyente sobre (X^1), cualquier sustituyente sobre (X^2), y cualquier sustituyente sobre el grupo de grupo de puente opcional sustituido son independientemente seleccionados de un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, un grupo oxígeno, un grupo azufre, un grupo nitrógeno, un grupo fósforo, un grupo arsénico, un grupo carbono, un grupo silicio, un grupo germanio, un grupo estaño, un grupo plomo, un grupo boro, un grupo aluminio, un grupo inorgánico, un grupo órgano metálico, o un derivados sustituido de éstos, cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono; un haluro; o hidrógeno;

b) el compuesto de órgano aluminio tiene la fórmula: $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$,

En donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) se selecciona de alcóxido o arilóxido, cualquiera de los cuales tiene de uno a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive; y

103

c) el soporte activador comprende un óxido sólido tratado con un anión retira los electrones;

en donde el óxido sólido se selecciona de sílica, alumina, sílica-alúmina, fosfato de aluminio, heteropolitungstatos, titanio, circonio, magnesio, boria, óxido de zinc, óxidos mezclados de éstos, o mezclas de éstos; y

El anión que retira los electrones se selecciona de flúor, cloro, bromo, fosfato, triflato, bisulfato, sulfato, o cualquier combinación de éstos.

Ejemplos de soporte activador sólido incluyen, pero no están limitados a, alúmina clorinada, alúmina fluorinada, alúmina sulfatada, sílica-alúmina fluorinada, arcilla pilarada, o una combinación de éstos.

En otro aspecto de la invención, el compuesto de órgano aluminio comprende un compuesto de fórmula $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ en donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^6) se selecciona de alcóxido o arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a 20 átomos de carbono, haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, inclusive. En otro aspecto, el compuesto de órgano

aluminio se puede seleccionar de trimetilaluminio, trietilaluminio, tripropilaluminio, etóxido de dietilaluminio, tributilaluminio, disobutilaluminio hidruro, triisobutilaluminio, o dietilaluminio cloruro. Ejemplos de compuestos de órgano aluminio incluyen, pero no están limitados a, trietilaluminio (TEA) o triisobutilaluminio (TIBAL).

Ejemplos de sistemas de catalizador que se pueden utilizar para el componente de alto peso molecular de esta invención incluyen, pero no están limitados a: $(\eta^5$-indenilo$)_2HfCl_2$, silica-alúmina fluorinada, y triisobutilaluminio.

Se han reportado numerosos procesos para preparar y utilizar catalizador basado en metaloceno que se pueden emplear en esta invención. Por ejemplo, la Patente U.S. No.4,939,217, 5,191,132, 5,210,352, 5,347,026, 5,399,636, 5,401,817, 5,420,320, 5,436,305, 5,451,649, 5,496,781, 5,498,581, 5,541,272, 5,554,795, 5,563,284, 5,565,592, 5,571,880, 5,594,078, 5,631,203, 5,631,335, 5,654,454, 5,668,230, 5,705,478, 5,705,579, 6,187,880 y 6,509,427 describe tales métodos, cada uno de los cuales incorpora aquí como referencia, en su totalidad. Se han reportado

otros procesos para preparar compuestos de metaloceno que se pueden emplear en esta invención en referencias tales como: Köppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal A. **2001**, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, **1986**, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. **1998**, 562, 153-181; y Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. **1998**, 568, 87-112; cada uno de los cuales se incorpora aquí como referencia, en su totalidad. Las siguientes memorias también describen tales métodos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. in Organometallic Chemistry of Titanium, Zironium, and Hafnium, Academic; New York, 1974. ; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; and Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; New York, 1986.

Varios procesos para preparar óxidos sólidos químicamente tratados (también denominados activadores o activador - soportes) que se pueden emplear en esta invención también han sido reportados. Por ejemplo, las Patentes U.S. No. 6,107,230, 6,165,929, 6,294,494, 6,300,271, 6,316,553, 6,355,594, 6,376,415, 6,391,816, 6,395,666, 6,524,987, y 6,548,441, describen tales métodos,

cada uno de los cuales se incorpora aquí como referencia, en su totalidad.

Procesos de Polimerización. Las polimerizaciones para preparar copolímero de etileno de alto peso molecular y homopolímero o copolímero de bajo peso molecular de esta invención se puede llevar a cabo de cualquier manera conocida en la técnica. Tales procesos de polimerización incluyen, pero no están limitados a polimerizaciones de suspensión, polimerizaciones de fase de gas, polimerizaciones de solución, y similares, que incluyen combinaciones multi-reactor de estas. Así, cualquier zona de polimerización conocida en la técnica para producir polímeros que contienen etileno se pueden utilizar. Por ejemplo, un reactor agitado se puede utilizar para un proceso de tanda, o la reacción se puede llevar a cabo continuamente en un reactor de ciclo o en un reactor continuo agitado.

En un aspecto, un método de polimerización típico es un proceso de polimerización de suspensión (también conocido como el proceso para formar partículas), que es bien conocido en la técnica y se describe, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 3,248,179, que se incorpora como

referencia aquí, en su totalidad. Otros métodos de polimerización de la presente invención para los procesos de suspensión son aquellos que emplean un reactor de ciclo del tipo descrito en la Patente U.S. No. 3,248,179, 5,565,175, y 6,239,235 que también se incorporan aquí como referencia, en su totalidad, y aquellos utilizados en una pluralidad de reactores agitados en series, paralelo o combinaciones de estos, en donde las condiciones de reacción son diferentes en los diferentes reactores.

Los diluyentes adecuados utilizados en la polimerización de suspensión son bien conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos que son líquidos bajo condiciones de reacción. El término "diluyente" como se utiliza en esta descripción no significa necesariamente un material inerte, tal como este término pretende incluir compuestos y composiciones que pueden contribuir al proceso de polimerización. Ejemplos de hidrocarburos que se pueden utilizar como diluyentes incluyen, pero no están limitados a, ciclohexano, isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Típicamente el isobutano se utiliza como el diluyente en una polimerización de suspensión. Ejemplos de esta tecnología de polimerización se encuentra en las Patentes No.

4,424,341; 4,501,885; 4,613,484; 4,737,280; y 5,597,892; cada uno de los cuales se incorpora aquí como referencia, en su totalidad.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes catalizadores, al menos un sistema de reactor, al menos un sistema de recuperación de polímero o cualquier combinación adecuada de estos. Los reactores adecuados para la presente invención pueden comprender además uno cualquiera, o una combinación de, un sistema de almacenamiento de catalizador, un sistema de extrusión, un sistema de enfriamiento, un sistema de reciclamiento de diluyente, o un sistema de control. Tales reactores pueden comprender despegue continuo y reciclamiento directo de catalizador, diluyente, y polímero. En términos generales, reciclamiento directo comprende el proceso de reciclar una porción mayor de los líquidos de regreso al reactor sin fraccionamiento, después de que los sólidos son separados de los líquidos en el tanque flash. El líquido reciclado contiene principalmente monómeros diluyentes y que no han reaccionado, pero también puede contener oligómeros. De

manera general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la remoción continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente.

En un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de ciclo. Tales reactores son conocidos en la técnica y pueden comprender ciclos verticales u horizontales. Tales ciclos pueden comprender un ciclo simple o una serie de ciclos. Los reactores de ciclo múltiple pueden comprender tanto ciclos verticales como horizontales. La polimerización de suspensión se puede desarrollar en un solvente orgánico que pueda dispersar el catalizador y el polímero. El monómero, solvente, catalizador y cualquier comonómero son continuamente alimentados al reactor de ciclo donde ocurre la polimerización. La polimerización puede ocurrir a temperaturas y presiones bajas. El efluente del reactor puede ser sometido a flash para remover la resina sólida.

En aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase

de gas. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclamiento continuo que contiene uno o más monómeros continuamente ciclados a través del lecho fluidizado en la presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. La corriente de reciclamiento se puede retirar del lecho fluidizado y reto-reciclada en el reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se puede retirar del reactor y se puede agregar un monómero fresco o nuevo para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase de gas pueden comprender un proceso para polimerización de fase de gas multi-etapa olefinas, en las cuales las olefinas son polimerizadas en la fase de gas en al menos dos zonas de polimerización de fase de gas independientes aunque alimentando un polímero que contiene catalizador formado en una primer zona de polimerización a una segunda zona de polimerización.

En aún otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor tubular. Los reactores tubulares pueden hacer polímeros mediante iniciación de radical libre, o al emplear el catalizador típicamente utilizado para polimerización de coordinación. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde son agregados los monómeros, iniciadores o catalizadores

frescos. El monómero se puede incluir en una corriente gaseosa inerte e introducir en la zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores, y/o los componentes de catalizador se pueden introducir en una corriente gaseosa e introducir en otra zona del reactor. Las corrientes de gas son inter mezcladas para la polimerización. Se puede emplear calor y presión apropiadamente para obtener las condiciones de reacción de polimerización óptimas.

En otro aspecto de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de solución. Durante la polimerización de solución. El monómero es puesto en contacto con la composición de catalizador al agitar adecuadamente o por otros medios. Un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o un monómero en exceso se puede emplear. Si se desea, el monómero se puede llevar a la fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítico, en la presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperatura y presión que resultará en la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. La agitación se puede emplear durante la polimerización para obtener control de temperatura mejor y para mantener mezclas de polimerización uniformes a

través de la zona de polimerización. Los medios adecuados son utilizados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. La polimerización se puede efectuar en manera de tanda, o de manera continua. El reactor puede comprender una serie de al menos un separador que emplea alta presión y baja presión para separar el polímero deseado.

En un aspecto adicional de la invención, el sistema reactor de polimerización puede comprender la combinación de dos o más reactores. La producción de polímeros en los reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en los reactores múltiples puede incluir una transferencia manual de polímero desde un reactor a los reactores subsecuentes para la polimerización continua. Tales reactores pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no estando limitada a, reactores de ciclo múltiple, reactores de gas

múltiple, reactores tubulares múltiples, una combinación de reactores de ciclo y gas, una combinación de reactores autoclave o reactores de solución con reactores de gas o ciclo, una combinación de reactores tubulares y autoclave, reactores de solución múltiple, o reactores de autoclave múltiple y similares.

Después de que son producidos los polímeros, ellos se pueden conformar en varios artículos, incluyendo pero no estando limitado a, recipientes para el hogar, utensilios, productos de películas, tambores, tanques de combustible, tubos, geomembranas, y recubrimientos interiores. Varios procesos pueden formar estos artículos. Usualmente, se agregan a aditivos y modificadores al polímero con el fin de suministrar los efectos deseados.

De acuerdo con esto, un aspecto de la invención es un tubo de PE-100 que comprende una composición que comprende:

a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta sustancialmente constante (SCB) a través de la distribución del peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena

corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y

b) de 55 a 25 partes en peso de componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero o copolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

Esta invención comprende además un método para elaborar un tubo PE-100 que comprende extrudir esta composición en un estado fundido a través de una boquilla para formar y enfriar el tubo PE-100. Esta invención comprende además un método para elaborar una composición que comprende combinar:

a) de 45 a 75 partes en peso de componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta sustancialmente constante (SCB) a través de la distribución de peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y

b) de 55 a 25 partes en peso de componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero o copolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

La presente invención también comprende un proceso para elaborar una película de polímero que comprende extrudir una composición de etileno como se describió aquí en un estado fluido.

Propiedades de la Composición de Polímero

Un examen de las Tablas, Figuras, y Ejemplos descritos aquí suministra una descripción adicional de las propiedades de la resina de esta invención, como sigue. Para ilustrar varios aspectos de esta invención, tres conjuntos de mezclas de dos componentes de varios polietilenos de MWD estrecho (distribución de peso molecular), lineal (bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas) se prepararon con composiciones múltiples en cada una de las mezclas, Estas mezclas se prepararon de tal forma que la ramificación (de co-monómero de 1-hexeno) estaba presente exclusivamente en el componente de mezcla de alto o de bajo peso molecular. El contenido de ramificación promedio en cada componente de mezcla se verificó para ser aproximadamente constante a través de su MWD.

Las Tablas, Figuras, y Ejemplos suministrados aquí ilustran además las mezclas bi-modales con base en los componentes MWD estrechos con distribución sustancialmente homogénea del SCB a través de su MWD. Al mezclar selectivamente los homopolímeros con los copolímeros, se generaron mezclas que son similares en su MWD y el contenido de SCB promedio, pero difieren en su perfil SCB. Los datos suministrados aquí demuestran como el perfil de ubicación de SCB selectivo y el perfil de distribución de SCB afectan la cinéticas de cristalización de masa, el tensil y otras propiedades físicas del polietileno (PE).

La Tabla 1 suministra algunos ejemplos no limitantes de las condiciones de preparación para los polímeros con componente individual de la presente invención, incluyendo algunos ejemplos no limitantes de los catalizadores, condiciones de polimerización, y propiedades de resina resultantes de esta invención. La composición de polímero que comprende una mezcla de polímero se puede preparar en cualquier método conocido en la técnica, incluyendo, pero no estando limitado a, mezclar dos diferentes poliedros de etileno, haciendo el polímero en un reactor simple con un catalizador, o haciendo los polímeros catalíticamente utilizando una aproximación de reactor en serie o en paralelo. No es necesario que los polímeros presentados en

la Tabla 1 sean producidos utilizando catalizadores de metaloceno mostrados en la Tabla 1.

La Tabla 2 ilustra algunos componentes de polímero individuales representativos utilizados para preparar las mezclas de polímero de la presente invención, junto con algunas propiedades físicas típicas de estos polímero. Así, los datos de peso molecular provenientes de la cromatografía de exclusión de tamaño (SEC), que muestra el peso molecular promedio de peso (M_w), la proporción del peso molecular promedio de peso (M_w) al número de peso molecular promedio (M_n), y la proporción del peso molecular promedio z (M_z) al peso molecular promedio de peso (M_w) se suministra. La Tabla 2 también suministra el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono en la estructura del polímero como una medida del contenido de ramificación de cadena corta en el componente de mezcla. Dos medidas de la distribución de peso molecular, M_w/M_n y M_z/M_w, también se suministran el la Tabla 2.

La Tabla 3 ilustra algunas composiciones de mezcla de polímero representativas de la presente invención, junto con el porcentaje en peso de cada componente individual utilizado para preparar la mezcla. Las composiciones de

mezcla de polímero de las mezclas comparativas también se suministran en la Tabla 3. Las composiciones de mezcla de polímero marcadas como composiciones de la serie 2 son las composiciones inventivas de esta invención. De acuerdo con esto, las propiedades de las mezclas serie 2 se comparan aquí con aquellas de las otras mezclas así como también aquellas del H516B. La resina H516B es un HDPE grado tubo PE100 convencional producida por Chevron Phillips Chemical Company LP, que es una mezcla de dos polietilenos basados en Ziegler-Natta MWD amplio. Específicamente, el H516B es una mezcla 54/46 (proporción en peso) de 516-1, el componente de alto peso molecular, y 516-2, el componente de bajo peso molecular.

La Tabla 4 suministra algunos de los pesos moleculares y las características reologicas de corte de las mezclas de polímero inventivas de la presente invención y las mezclas de polímero comparativas, incluyendo H516B, para comparaciones.

La Tabla 5 ilustra las propiedades físicas representativas de las mezclas de polímeros inventivas y comparativas de la presente invención, incluyendo el H516B, que son pertinentes para aplicaciones de tubo para presión.

Como se ilustra en la Tabla 5, la Energía Charpy a Temperatura Ambiente Razor-Notched y el PENT de Alta Tensión (PENT estándar a una carga inicial de 3.8 MPa) para las mezclas de polímero de la presente invención son superiores a aquellas de las otras mezclas mostradas. Además, estas mediciones de desempeño de los polímeros de esta invención son también superiores a aquellas de la resina H516B.

En un aspecto, la composición de polímero de esta invención se puede caracterizar por un M_w/M_n menor o igual a 30, y un M_z/M_w menor o igual a 10. La composición de polímero de esta invención también se puede caracterizar por un M_w/M_n menor o igual a 18, y un M_z/M_w menor o igual a 5.

En otro aspecto, la composición de polímero de esta invención se puede caracterizar por un M_w/M_n menor o igual a 30, menor o igual a 25, menor o igual a 20, menor o igual a 15, o menor o igual a 10. Aún en otro aspecto de la composición de polímero de esta invención que se puede caracterizar por un M_z/M_w menor o igual a 10, menor o igual a 7, o menor o igual a 5.

En un aspecto, la composición de polímero que comprende una mezcla de polímero de esta invención se caracteriza por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, que significan que la proporción de viscosidad de corte cero (η_0 en Pa-seg) al peso molecular promedio de peso (M_w, en kg/mol) es típicamente menor o igual a 1,500 Pa-seg/kg/mol. Esta proporción de η_0 a M_w también puede ser menor de 1,000 Pa-seg/kg/mol, y en otro aspecto, puede ser menor de 700 Pa-seg/kg/mol.

En otro aspecto de esta invención, la composición de polímero que comprende una mezcla de polímero de esta invención se caracteriza por tener bajos niveles de ramificaciones largas reológicamente significativas, significando que la proporción de la viscosidad de corte cero (η_0 en Pa-seg) al peso molecular promedio de peso (M_w, en kg/mol) es de 100 a 1,500 Pa-seg/kg/mol. Esta proporción de η_0 a M_w también puede ser de 200 a 1,000 Pa-seg/kg/mol, o de 300 a 700 Pa-seg/kg/mol.

Otro aspecto de esta invención son las características de desempeño de la composición. Así, la composición de polímero se puede caracterizar por una dureza al impacto

Charpy a temperatura ambiente mayor de 1.5 J, y una densidad mayor o igual a 0.94 g/cc. La dureza al impacto Charpy a temperatura ambiente también puede ser mayor de 2J, y una densidad mayor o igual a 0.94 g/cc. En otro aspecto, la composición de polímero de esta invención se puede caracterizar por un valor PENT de tensión alta a 3.8 MPa de carga inicial mayor o igual a 1000 horas. La composición de polímero de esta invención también se puede caracterizar por un valor PENT de tensión alta a un carga inicial de 3.8 MPa mayor o igual a 3000 horas, mayor o igual a 5000 horas, o mayor o igual a 6000 horas.

En aún otro aspecto, la composición de esta invención se puede caracterizar por un valor PENT de tensión alta a una carga inicial de 3.8 MPa mayor o igual a 6000 horas y una densidad mayor o igual a 0.94 g/cc. La composición también se puede caracterizar por una dureza al impacto Charpy mayor de 2J, y un valor PENT de tensión alta a una carga inicial de 3.8 MPa mayor o igual a 6000 horas.

Otra característica o aspecto de la composición de esta invención es una composición de polímero caracterizada por una viscosidad de corte cero, η_0, menor o igual a 1.5 x

10^5 Pa-seg. La viscosidad de corte cero, η_0 también puede ser menor o igual a 1 x 10^5 Pa-seg.

Las características de cristalización fundida no isotérmicas e isotérmicas de las mezclas objeto también fueron investigadas utilizando Calorimetría de Exploración Diferencial (DSC). Las cinéticas de cristalización isotérmica de las mezclas con SCB localizadas sobre las moléculas más largas (en el componente M_w mayor) desplegaron una sensibilidad inferior a la historia térmica comparada con aquellas mezclas con contenido MWD similar y SCB promedio, pero con el SCB localizado en las moléculas más cortas. Las exotermas de cristalización isotérmica se observaron para cambiar a tiempos mayores y amplios con incremento de la temperatura de cristalización. Para un grado dado de enfriamiento, MWD, el contenido SCB promedio y la cristalinidad total, las cinéticas de cristalización fueron sustancialmente inferiores para aquellas de polietilenos con SCB sobre moléculas mayores. Además, la dependencia del tiempo medio de cristalización sobre la temperatura fue sustancialmente excesiva para aquellas mezclas con SCB localizado solamente sobre las moléculas más largas.

Mientras no se pretenda estar unido por la teoría, esta observación puede sugerir que los gráficos de tiempo medio versus temperatura se pueden utilizar como indicador crudo del perfil SCB en polietilenos. También, mientras no se pretenda ser unido por la teoría, los resultados de cristalización sugieren que las moléculas con comportamiento SCB como si fueran mucho mayores; en otras palabras, a partir de una perspectiva de cristalización las moléculas con SCB son más inactivas comparadas con moléculas lineales perfectas de la misma longitud estados financieros. Por lo tanto, el proceso de cristalización y la morfología fundamental de los productos PE parece depender del perfil de distribución SCB en adición al peso molecular, MWD, y el contenido SCB total.

Las propiedades de transacción instantáneas (modulo, tensión y deformación producidas) también se observan por depender de la cristalinidad y se notan por ser sustancialmente independientes de otros factores tales como el peso molecular, perfil de distribución MWD y SCB. Las propiedades fundamentales de tracción (ruptura por tensión y deformación) también se observan por depender fuertemente del perfil de distribución SCB. La ubicación del SCB junto con moléculas mayores permite la capacidad de sostener

niveles sustancialmente mayores de tensión antes del rompimiento; sin embargo, el rompimiento ocurre en extensiones mas bajas. Así, en un aspecto de esta invención, las propiedades de tracción fundamentales son una función del perfil de distribución SCB, en adición con el peso molecular y cristalinidad. Adicionalmente, el inicio del endurecimiento de la deformación por tracción ocurre en extensiones significativamente más bajas de aquellos polietilenos con SCB ubicado preferencialmente en cadenas mas largas.

Para el alcance que cualquier definición o uso suministrado por cualquier documento incorporado aquí como referencia entra en conflicto con la definición o uso provisto aquí, predomina la definición o uso provisto aquí.

El termino polímero se utiliza aquí para significar homopolímeros que comprenden etileno y copolímeros de etileno y otros comonómeros u olefínicos, como lo requiere el contexto.

El término niveles bajos de ramas largas significativas reológicamente s utiliza aquí para indicar que el polímero caracterizado de esta forma cumple con al

menos uno de los siguientes criterios. Un primer criterio de un polímero con bajos niveles de ramas largas significativas reológicamente es que el polímero típicamente tiene una proporción de la viscosidad de corte cero (η_0 en Pa-Sec) al peso molecular promedio (M_W, en kg/mol) de menos de o igual a 1500 Pa-Sec/kg/mol. Un segundo criterio de un polímero con niveles bajos de ramas largas y significativas reológicamente es que el polímero típicamente tiene un parámetro de amplitud "a" Carreau-Yasuda (CY) que satisface la siguiente ecuación: $a \geq 0.77 - 0.08\ (M_Z/M_W)$. Por lo tanto, el termino "niveles bajos de ramificaciones largas significativas reológicamente" también se puede utilizar aquí par indicar que el polímero se caracteriza por cumplir ambos de estos criterios anteriores.

El termino "a través de la distribución de peso molecular" se utiliza generalmente aquí para referirse 90% de las moléculas presente dentro de la distribución de peso molecular completa del polímero. El término "distribución de peso molecular completo" se define como los limites a través de los cuales es detectable (detector de viscosidad) la señal (SEC) de cromatografía de exclusión de tamaño.

El término "sustancialmente constante" se utiliza generalmente aquí para referirse a una variación en el rango de las ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de estructura de más o menos 0.5 SCB/1000 C del contenido SCB promedio a través de su perfil de peso molecular. Esto es, el rango de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 carbonos de estructura que pueden variar típicamente durante un rango total de menos de o igual 1 SCB/1000 C a través del perfil de peso molecular del polímero.

Aunque cualquier método, dispositivo y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos aquí se pueden utilizar en la práctica o ensayo de la invención, los métodos típicos, dispositivo y materiales se describen aquí.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas aquí se incorpora como referencia para propósitos de escribir y divulgación, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que pueden utilizar en relación con la invención descrita actualmente. Las publicaciones discutidas anteriormente y a través del texto se suministran únicamente para su descripción anterior a la

fecha de presentación de la presente solicitud. Ninguna se constituye aquí como una admisión de que los inventores no están en derecho de antedatar tal descripción por virtud de la invención anterior.

Para cualquier compuesto particular descrito aquí, cualquier estructura general presentada también abarca todos los isómeros conformacionales, regio isómeros, y estereoisómeros que puedan sentarse de u conjunto particular de sustituyentes. La estructura general también abarca todos los enantiómeros, diastereomeros y otros isómeros ópticos si están en formas enantioméricas o racémicas, así como también mezclas de estereoisómeros, según lo requiera el contexto.

EJEMPLOS

La presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos, que no se constituyen en ninguna forma como limitaciones impuestas al alcance de esta. Por el contrario, se entiende claramente que ese recurso puede tener varios otros aspectos, modalidades, modificaciones, y equivalentes de estos que, dispuesto de leer la descripción aquí, pueden sugerir ellos mismo a un experto en la técnica

sin aparecer del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

MÉTODOS DE ENSAYO GENERAL

Se conduce un análisis de los polímeros resultantes de acuerdo con os siguientes procedimientos. La densidad del polímero se determina en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a 15°C durante una hora, y acondiciona a temperatura ambiente, 25°C, durante 40 horas de acuerdo con ASTM D1505-68 y ASTM D1928, condición C.

El índice de fusión de carga alta (HLMI) se determina en gramos de polímero durante 10 minutos (g/10 min) de acuerdo con ASTM D1238, Condición 190/21.6, a 190°C con un peso de 21600 gramos.

Se determina en índice de fusión (MI) en gramos de polímero por 10 minutos de acuerdo con el ASTM D1238, condición 190/2.16 en 190°C con un peso de gramo de 2160.

Se obtienen los valores de resistencia a lento crecimiento de fisura PENT a 80°C (176°F) de acuerdo con

ASTM F1473 (2001) estados financieros, con la excepción de que la carga inicial es de 3.8 MPa con el fin de acelerar el ensayo. Este ensayo PENT de 3.8 MPa se puede referir aquí como un ensayo PENT de "alta tensión".

El ensayo Charpy fue el ensayo Razor-Notched Room-Temperature Charpy Energy llevado a cabo de acuerdo con el ASTM F2231.

Se obtiene los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular utilizando una unidad de cromatografía de alta temperatura (Cromatografía de Exclusión de Tamaño) SEC PL 220 (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como el solvente, con un índice de flujo de 1 mL/minuto en un temperatura de 145°C. Se utiliza el BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) en un concentración de 0.5 g/L como un estabilizador en el TCB. Se utiliza un volumen de inyección de 200µL con una concentración de polímero nominal de 1.5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se lleva a cabo al calentar a 150°C durante 5 horas con agitación gentil ocasiona. Posteriormente, la muestras se mantiene a 130°C durante aproximadamente 18 horas (durante la noche) después de lo cual se recalienta a 150° C durante dos horas ante de inyección. Las columnas se utilizadas

fueron 3 columnas A LS mezcladas con PLgel (7.8x300mm) y se calibran con un estándar de polietileno lineal amplio (Cheveron Philips Chemical Company Marlex ® BHB 5003) para el que se ha determinado el peso molecular.

Se obtienen distribuciones de peso molecular con perfiles de ramificación de cadena corta, a través de cromatografía de exclusión de tamaño utilizando un detector FTIR. Las condiciones cromatográficas son aquellas descritas anteriormente, y el volumen de inyección de la muestra fue de 500 µL. Las muestras se introducen al detector FTIR por vía de línea de transferencia caliente y célula de flujo (KBR Windows, 1 mm de trayectoria óptica, y *ca*. 70 uL de volumen celular). Las temperaturas de línea de transferencia y célula de flujo se mantienen a 143 ± 1°C y 140 ± 1°C, respectivamente. El espectrómetro FTIR Perkin Elmer (POR EJEMPLO 2000) equipado con un detector (MCT) de telurio cadmio mercurio de banda angosta se utilizo en estos estudios. Detalles adicionales de procedimientos se pueden encontrar en Polymer 2002:43:159, por DesLauriers, P.J., Rolhfing, D.C., y Hsieh, E.T.

Se obtienen mediciones de reología de función como sigue. Las muestras de glóbulos se moldearon por compresión

a 182° C durante un total de 3 minutos. A las muestras se les permite fundirse a una presión relativamente baja durante un minuto y luego se someten a una presión de moldeo alternativamente durante dos minutos adicionales. Las muestras moldeadas se apagan luego en una prensa fría (temperatura ambiente). Posteriormente, discos de 2 mm x 25.4 mm de diámetro se estamparon de porciones moldeadas para caracterización geológica.

Se desarrollan mediciones de corte oscilatorio (10%) de formación pequeña en un reómetro Rheometrics Scientific, Inc. ARES utilizando geometría de placa paralela a una temperatura de 190°C. La cámara de ensayo del reómetro se blanquea con nitrógeno con el fin de minimizar la degradación del polímero. El reómetro se calienta a la temperatura del ensayo del estudio. Luego de cargar la muestras y después de equilibrio térmico en horno, los especimenes se aprietan entre las placas a un espesor de 1.6 mm y el exceso se cercena. Un total de 8 minutos pasa entre el tiempo que la muestra se inserta entre las placas y el tiempo en que se inicia la frecuencia de barrido (0.03-100 rad/s). Los datos de complejo de viscosidad (η^*) versus frecuencia (ω) se grafican con curva utilizando el modelo empírico (CY) Carreau-Yasuda parámetro 3 modificado

para obtener los parámetros CY viz. Viscosidad de corte cero-η_0, tiempo de relajación característico-τ_η y el parámetro de amplitud *a*.

El modelo empírico CY Carreau-Yasuda simplificado es como sigue.

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

En donde: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de viscosidad de corte complejo

η_0 = viscosidad de corte cero

τ_η = tiempo de relajación viscoso

a = parámetro de "amplitud"

n = fija la pendiente de ley de energía final, fijada en 2/11; y

ω = frecuencia angular de deformación de corte oscilatorio.

Detalles de las significancias e interpretación del modelo CY y parámetros derivados se pueden encontrar en: 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); y R.B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hasseger, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2da Edición,

John Wiley & Sons (1987); cada uno de los cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

Todos los experimentos de DSC se desarrollan utilizando un instrumento DSC Perkin Elmer Diamond, que se calibra utilizando estándar de zinc e indio para todas las series. La muestra y los estratos de referencia se blanquean con nitrogeno durante las mediciones.

Los datos de cristalización no isotérmica se analizan utilizando varias ecuaciones empíricas que incluyen el modelo Nadkarni. *Ver:* V. M. Nadkarni, N. N. Bulakh y J. P. Jog, *Advances in Polymer Technology*, **12**, 73, (1993); que se incorpora aquí como referencia en su totalidad. Esta aproximación suministra un procedimiento para derivar parámetros cuantitativos para caracterizar la cristalizabilidad de los polímeros y su sensibilidad a condiciones de procesamiento, principalmente proporción de enfriamiento. Los datos de cristalización no isotérmicas se analizan en términos de los grados de subenfriamiento ΔT_c definidos como la diferencia de temperatura entre T_m en el posterior exploramiento de calor y la temperatura al inicio de la cristalización, T_b. La variación de ΔT_c con la

proporción de enfriamiento χ, se fija en la siguiente ecuación:

$$\Delta T_c = P.\chi + \Delta T_c^0$$

En donde, ΔT_c^0 es el grado de subenfriamiento requerido en el limite de índice de enfriamiento cero y se relaciona con la fuerza de control termodinámica para nucleación, y la pendiente P es un factor de sensibilidad de proceso que cuenta para el efecto cinético.

FUENTE DE COMPONENTES DE RESINA INDIVIDUALES

Fuentes generales y propiedades de las resinas de componentes individuales de está invención son como sigue. El índice de fusión, peso molecular, y propiedades de ramificación de cadena corta (SCB) de este copolímero se suministran en la Tabla 2. El homopolímero de etileno debajo peso molecular designado aquí como la resina 516-2, se prepara en el Chevron Phillips Chemical Company Pasadena Plastics Complex, utilizando catalizador Ziegler-Natta convencional y métodos para formar un polímero y que tiene las propiedades que se suministran en la Tabla 2, por ejemplo, utilizando el sistema de catalizador Lynx®-100 de Engelhard, junto con trietilamonio (TEA) como el

cocatalizador, y H_2 para control de peso molecular. La densidad del anilla de la resina 516-2 se mantiene o es mayor que o igual a 0.965 g/cc, y un rango MI de 80 a 120 dg/min, típicamente cerca de 90 dg/min.

El índice de fusión, peso molecular, y propiedades de ramificación de cadena corta (SCB) de este homopolímero también se suministran en la Tabla 2.

La resina H516B se utiliza como un Ejemplo comparativo en las tablas y ejemplos aquí son un HDPE de grado pipa PE100 convencional producido por Chevron Phillips Chemical Company, que es una mezcla de dos polietilenos basados en Ziegler-Natta, MWD amplio. El H516B es una mezcla 54/46 (proporción en peso) de un componente de alto peso molecular 516-1, y un componente de bajo peso molecular, designado 516-2.

Las resinas de componente individual de alto peso molecular de esta invención, designadas aquí como "CP1", "HP1", y "HP2", de preparan de acuerdo con los ejemplos aquí. El soporte activador de aluminas sílice fluorinado que se utiliza para preparar las resinas de alto peso

molecular de esta invención se describen en WO 9960033, que se incorpora como referencia en su totalidad.

EJEMPLO 1

Preparación De Componentes De Polímero Representativos

Todas las series de polimerización se conducen en un reactor de acero inoxidable de un galón (3.785 litros). La Tabla 1 suministra algunos ejemplos representativos de las condiciones preparativas para los polímeros de componente individual, alto peso molecular y bajo peso molecular, de la presente invención, que incluyen algunos ejemplos no limitativos no limitantes de los catalizadores, condiciones de polimerización, y propiedades de resina que resultan de esta invención.

Dos litros de isobutano y alquil aluminio se utilizan en todas las preparaciones mostradas en la Tabla 2. El comonómero de olefina utilizado para preparar los copolímeros, si se utiliza, es 1-hexeno. La solución de metaloceno (1 mg/mL) se prepara usualmente al disolver 20 mg de metaloceno en una mezcla de 5 mL de hexeno, 5 mL de 15% en peso de TEA y 10 mL de tolueno.

Un proceso de polimerización típico es como sigue. El aluminio alquilo, oxido sólido tratado químicamente, y la solución de metaloceno se agrega en ese orden a través de un puerto de carga mientras que se ventila vapor de isobutano. El puerto de carga se cierra y se agregan 2 litros de isobutano junto con 1-hexeno (sí se utiliza comonómero). Los contenidos del reactor se agitan y calientan a la temperatura de serie deseada, y se introduce luego etileno. El etileno se alimenta por demanda para mantener la presión especificada para la longitud especificada de la serie de polimerización, como se muestra en la Tabla 1. El reactor se mantiene a la temperatura de serie deseada a través de las serie mediante un sistema de enfriamiento-calefacción automatizado.

Tabla 1. Métodos preparativos representativos para algunos polímeros de componente individual de la presente invención.[H]

Componente	Metaloceno *	Tiempo (min)	Temperatura (C)	Presión (psi)	1-Hexeno peso (g)	Catalizador peso (mg)	PE sólido (g)	MI dg/10 min	HLMI dg/10 min
CP-1	A	30	90	550	50	1	464	0	0.31
HP-1	A	90	95	450	0	1	296	0	0.32
HP-2	A	90	90	550	0	1	464	0	0.04

LCP-1	B	35	90	550	25	1	548	130.5	-

H En todos los ejemplos, se conducen reacciones utilizando 200 mg de soporte activador de alúmina sílica fluorinado (oxido sólido tratado químicamente), y 1 mL de cocatalizador (TIBA) de aluminio triisobutilo 1 M.

* A = $(\eta^5$-indenil$)_2HfCl_2$; B = $Me_2Si(3\text{-}PrCp)_2ZrCl_2$.

EJEMPLO 2

Alto Peso Molecular, Propiedades Físicas, Y Propiedades De Ramificación De Componentes De Copolímero De Alto Peso Molecular Y Bajo Peso Molecular.

La Tabla 2 ilustra algunos componentes de polímero individuales representativos utilizados para preparar las mezclas de polímero de la presente invención, junto con algunas propiedades físicas típicas de estos polímeros. Así, los datos de peso molecular, obtenidos como suministrados en los ejemplos, que muestran peso molecular promedio ponderado (M_w), la proporción de peso molecular promedio ponderado (M_w) a peso molecular promedio número (M_n), y la proporción de peso molecular z-promedio (M_z), al peso molecular promedio ponderado (M_w) se suministra.

La Tabla 2 también suministra el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono

en la estructura del polímero como una medición del nivel de ramificación de cadena corta en el polímero. Una medición de la distribución de peso molecular, M_w/M_n, también se suministra en la Tabla 2. La Tabla 2 ilustra que el SCB se restringe al componente de alto peso molecular para las composiciones de resina inventivas, o el componente de bajo peso molecular para las composiciones de resina comparativas.

Tabla 2 componentes de polímero individual representativo utilizados para preparar las mezclas de polímero de la presente invención.

Componente ID	HLMI o MI (dg/min)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	M_z/M_w	Carbonos de la estructura SCB/1000
Componente De Alto Peso Molecular					
CP-1	0.31	369	2.9	2.1	5.6
516-1[§]	0.55	446	4.5	3.4	3.2
HP-1	0.32	398	2.9	2.1	0.0
HP-2	0.05	550	2.5	2.0	0.0
Componentes De Bajo Peso Molecular					
LCP-1	130 (MI)	34	2.0	1.6	4.7
516-2 [H]	90 (MI)	45	5.3	5.4	0.0

[§] 516-1 es el componente de alto peso molecular de H516B.

H 516-2 es el componente de bajo peso molecular de H516B y de las resinas de la invención de series 2.

EJEMPLO 3

Composiciones De Mezcla De Polímero Representativas

Mezclas de polímeros representativos de la presente invención, inventivos y comparativos, se ilustran en la Tabla 3. Las composiciones de esta invención son las composiciones de mezcla de polímero etiquetadas como series 2. De acuerdo con esto, las propiedades de las mezclas series 2 se comparan aquí con aquellas de las otras mezclas así como también aquellas del H516B. La resina H516B es un HDPE de grado pipa PE100 convencional producida por Chevron Phillips Chemical Company, que es una mezcla de dos polietilenos basados en Ziegler-Natta, MWD amplio.

Los componentes de alto peso molecular (HP-1, HP-2, y CP-1) se mezclan con componentes de bajo peso molecular (LCP-1 y 516-2) para crear una serie de mezclas que permiten la influencia ejercida por la ubicación objetiva del SCB en la mezcla ultima a ser examinada. Estas mezclas se describen en la tabla 3. Y se etiquetan como series-1,

series-2 y series-3. Las mezclas de polímeros comparativos son las mezclas de serie-1 y serie-3 y estas mezclas contienen solo SCB junto con el extremo inferior del MWD, con colección de mezclas de relativamente alto peso molecular. Mientras que las características de peso molecular de la invención mezclas series-2 se verifican por ser similares a sus contrapartes serie-1, el SCV se coloca a lo largo de las moléculas más largas en las mezclas de series-2.

Tabla 3. Composiciones de mezclas de polímero representativas de la presente invención y composiciones de mezclas de polímero comparativas.

MEZCLA No	COMPONENTES A/B	PROPORCIÓN EN PESO A/B
Series-1: Comparativas		
BM1-1	HP-1/LCP-1	52/48
BM1-2	HP-1/LCP-1	60/40
BM1-3	HP-1/LCP-1	68/32
Series-2: Inventivo		
BM2-1	CP-1/516-2	52/48
BM2-2	CP-1/516-2	60/40
BM2-3	CP-1/516-2	68/32

Series-3: Comparativa		
BM3-1	HP-2/LCP-1	52/48
BM3-2	HP-2/LCP-1	60/40

EJEMPLO 4

Las Características Reológicas Y De Peso De Mezclas De Polímeros De Comparativos E Inventivas Representativas De La Presente Invención

Como se ilustra en la Tabla 4, las características reológicas de corte y peso molecular de las mezclas de polímero inventivas de la presente invención y de las mezclas de polímero comparativas que incluyen H516B, se miden y se ministran.

Tabla 4. Características reológicas de corte y peso molecular de mezclas de polímero inventivos de la presente invención y de mezclas de polímeros comparativos, que incluyen H516B.

Muestra ID	M_w	M_w/M_n	M_z/M_w	η_0 (Pa.s)	τ_η (s)	***a***
Series-1: Comparativas						
BM1-1	230	6.7	3.8	50200	0.4	0.57

BM1-2	245	6.6	3.1	89100	0.5	0.57
BM1-3	265	6.1	2.8	321000	1.3	0.39
Series-2: Inventivo						
BM2-1	242	15.7	3.6	64900	0.4	0.54
BM2-2	242	12.4	3.6	98800	0.5	0.56
BM2-3	276	11.1	2.9	318000	1.21	0.41
Series-3: Comparativa						
BM3-1	276	11.9	4.4	151000	1.1	0.60
BM3-2	345	8.8	3.2	241000	1.3	0.62
Comparativa						
H516B	280	18.0	5.8	192000	1.3	0.35

EJEMPLO 5

Propiedades De Densidad, RT Charpy, Y PENT De Mezclas De Polímero Comparativo E Inventivos Representativos De La Presente Invención

Como se ilustra en la Tabla 5, las composiciones de polímero de esta invención suministran una combinación útil de propiedades de poliolefina tales como polidispersidad, ramificación de cadena larga, propiedades reológicas, y similares, que producen materiales de alto desempeño, como se indica por las mediciones tales como tenacidad de impacto Charpy y valores de resistencia de crecimientos de grieta lento PENT de alta tensión. Estas propiedades hacen

ha estas resinas adecuadas para, entre otros usos, aplicaciones de pipa de presión.

Como se ve en la Tabla 5, el Razor-Notched Room Temperature Charpy Energy y el High-Stress PENT (PENT estándar en una carga inicial de 3.8 MPa) para las mezclas de polímero de la presente invención son superiores a aquellas de las otras mezclas mostradas. Adicionalmente, estas mediciones de desempeño de los polímeros de esta invención también son superiores a aquellas de la resina H516B.

Tabla 5. Propiedades físicas representativas de mezclas de polímeros comparativos en inventivos de la presente invención, que incluyen H516B, que son pertinentes a aplicaciones de pipa-presión.

Resina/ID de Mezcla	**Densidad**	**RT Charpy**	**PENT**
	(g/cc)	(J)	(horas; @ 3.8 MPa)
Mezclas de Polímero Inventivo			
BM2-1	0.9502	2.31	>6000
BM2-2	0.9445	2.44	>6000
BM2-3	0.940	2.64	>6000
Mezclas de Polímero Comparativo			

BM1-1	0.9507	0.31	0.05
BM1-2	0.9502	1.54	0.30
BM1-3	0.9490	2.19	0.65
BM3-1	0.9485	0.68	0.45
BM3-2	0.9470	2.55	1.10
H516B (con negro de humo)	0.9605	0.60-2.20	300-600

EJEMPLO 6

Características De Cristalización De Fusión No Isotérmica De Mezclas De Polímero Comparativo E Inventivo Representativas De La Presente Invención

Las características de cristalización de fusión no isotérmica de las mezclas objeto se analizan al enfriar las mezclas de 170°C a 0°C en bajos índices en un instrumento DSC. La ubicación de la exoterma de cristalización cambio a temperaturas inferiores en índices de enfriamiento mayores, debido a los efectos cinéticos. La pendiente de la ubicación de pico isotérmico versus los promedios de índice de enfriamiento -0.27 para las mezclas de series-1 y serie-3. Sin embargo, la misma pendiente para las mezclas de serie-2 es -0.21. Mientras no se pretende estar unido por la teoría, esta observación sugiere que las cinéticas no isotérmicas de cristalización-fusión se influencia por el

perfil de distribución SCB, mientras que el índice de cristalización es menos sensible al índice de enfriamiento para aquellas mezclas con SCB ubicadas junto a las moléculas más grandes. Las características de fusión de los especimenes cristalizados no isotérmicamente también se caracterizan. El pico de punto de fusión (T_m) de los especimenes cristalizados no isotérmicamente reduce con índice de enfriamiento incrementado. En índices de alto enfriamiento (gran subenfriamiento), se forman cristales menos perfectos que se funden eventualmente a bajas temperaturas. Para una historia de enfriamiento dada, T_m se reduce con incremento de peso molecular. Adicionalmente, par una historia térmica dada, el MWD, y el contenido SCB promedio, el T_m fue menor para aquellos polímeros en el que él SCB se ubica en moléculas más grandes. De nuevo, mientras no pretenda estar unido por la teoría, estos resultados T_m se atribuyen a tendencias en espesor lamelar.

Los datos de cristalización no isotérmicas también se analizan en términos de grado de subenfriamiento ΔT_c definida como la diferencia entre T_m en la posterior exploración de calor y la temperatura al inicio de la cristalización, T_b. La variación de ΔT_c con índice de enfriamiento χ, se ajusta a la siguiente ecuación:

$$\Delta T_c = P.\chi + \Delta T_c^0$$

En donde, ΔT_c^0 es el grado de enfriamiento requerido en el limite de índice de enfriamiento 0 y se relaciona con la fuerza de control termodinámica para nucleación, y la pendiente, P es un factor de sensibilidad de proceso que cuenta para el efecto cinético. Así, ΔT_c^0 para todas las mezclas se observa que está dentro de una ventana de 3°C. El parámetro P se observa por ser más pequeño para las mezclas de serie-2 en relación con las mezclas serie-1 y serie-3. Mientras no se une por la teoría, esta observación parece confirmar los resultados que indican una menor sensibilidad a procesos históricos para aquellos polímeros con SCB presente junto con las moléculas más grandes.

EJEMPLO 7

Características De Cristalización Isotérmica De Mezclas De Polímeros Comparativos E Inventivos Representativos De La Presente Invención

Las características de cristalización isotérmica de estas mezclas también se investigan. Las exotermas de

cristalización, en general, llegan a ser más amplias y su ubicación cambia a tiempos más grandes en temperaturas mayores. Adicionalmente, la entalpía de la cristalización también se reduce ligeramente con el incremento de la temperatura. La ubicación del pico (t_{pico}) de las exotermas de cristalización isotérmica se grafican como una función de la temperatura de cristalización para todas las mezclas en la Figura 2. Como se puede ver, el t_{pico} se incrementa exponencialmente con el aumento de temperatura para todas las mezclas; sin embargo, esta dependencia (pendiente) fue mucho mayor para las mezclas de serie-2 inventivas. En general, esta pendiente se incrementa con el aumento del peso molecular para cada serie de mezclas indicando cinéticas de cristalización más lentas para moléculas mayores. Adicionalmente, es claro que esta pendiente fue significativamente más grande para las mezclas de series-2. Por ejemplo, a pesar de peso molecular similar, MWD, contenido SCB promedio y reología de corte para mezclas BM1-1 y BM2-1, las cinéticas de cristalización de BM2-1 fueron sustancialmente más lentas. Mientras no se pretende estar ligado por la teoría, es probable que la ubicación del SCB en las moléculas más grandes las haga más inactivas desde una perspectiva de cristalización.

Los anteriores especimenes cristalizados istotérmicamente se calientan posteriormente a partir de la temperatura de cristalización isotérmica para capturar la transición de fusión. La Figura 2 muestra el punto de fusión pico (T_m) graficado como una función de la temperatura de cristalización para todas las mezclas. Un incremento sistemático en T_m con incremento de temperatura de cristalización es claramente evidente en la Figura 2. Mientras no se pretenda estar unido por la teoría, es probable que, cristales lamelares más delgados y más perfectos formados a altas temperaturas (por debajo de subenfriamiento), que se traducen en mayores puntos de fusión observados. Para una historia térmica dada, Tm para mezclas de serie-2 fue consistentemente menor que aquel de las mezclas serie-1 o serie-3, aunque estas mezclas fueron claramente adaptados en términos de su MWD y contenido SCB promedio.

Adicionalmente, para las mezclas de serie-1 y serie-3 comparativas, el Tm se incrementado con el aumento del peso molecular. Ya que el Tm es principalmente una fusión del espero promedio de los presentes cristales lamelares, y de nuevo mientras no se pretende estar unido por la teoría, el incremento de Tm con peso molecular para las mezclas de

serie-1 y serie-3 se puede explicar en términos de menores interrupciones durante el proceso de cristalización de moléculas lineales grandes. Sin embargo, las mezclas de serie-2, con SCB junto con las moléculas más grandes, probablemente experimentan muchas interrupciones durante el proceso de cristalización. De nuevo mientras no se pretende estar unido a la teoría, se piensa que estos SCB se tiene que excluyen de la red de cristal que interrumpe el proceso de engrosamiento de cristal, reduciendo así el espesor lamelar promedio. Posiblemente, esta interrupción también es probablemente responsable de las cinéticas de cristalización más lentas de las moléculas con SCB.

EJEMPLO 8

Propiedades De Tensión De Mezclas Polímeros Comparativos E Inventivos Representativo De La Presente Invención

Propiedades de tracción de las mezclas objeto se investigan utilizando placas moldeadas por compresión de las cuales los especimenes de hueso de perro se estampan. Las propiedades de tracción instantánea, a saber modulo, tensión producida y deformación producida se encuentra que

son dependientes casi completamente de la densidad o cristalinidad. Las propiedades fundamentales (tensión y deformación de ruptura) se conocen por dependientes de la cristalinidad y peso molecular. Se demuestra aquí la influencia ejercida por la distribución SCB sobre las propiedades de tracción fundamentales del PE. La Figura 4 muestra la tensión y deformación de ruptura para las mezclas graficadas como una función de composición. La tensión de ruptura se incrementa algo con inicialmente con el peso molecular; sin embargo, en el peso molecular más alto en cada serie, se reduce algo la tensión de ruptura. Mientras no se pretenda estar unido por la teoría, esta máxima en la tensión de ruptura versus composición de mezcla se puede atribuir a efectos de competencia entre el peso molecular y la cristalinidad. Una característica interesante para anotar es que la tensión de ruptura para mezclas de serie-2 es consistente y sustancialmente mayor que las mezclas de serie-1 y serie-3 a pesar de la similitud en MWD y contenido SCB promedio. También es importante anotar que la tensión de ruptura para las mezclas de serie-2 es sustancialmente mayor aunque se piensa que ellas son, en promedio, menos cristalinas comparadas con sus contrapartes en otros dos conjuntos de mezclas. Mientras que la tensión por ruptura par las

mezclas de serie-2 son altas su deformación de ruptura es consistente y considerablemente menor que aquellas de las otras mezclas. Por lo tanto, las propiedades de tracción fundamentales se encuentran que son dependientes fuertemente del perfil de distribución SCB. La ubicación del SCB junto con las moléculas mayores reduce las cinéticas de cristalización y por consiguiente incrementa la concentración de molécula de unión suficientemente de tal forma que la estructura semicristalina permite la capacidad de sostener sustancialmente niveles mayores de tensión antes de rompimiento. En otras palabras, colocar un poco de SCB en las moléculas más grandes de un PE produce los rasgos de tracción de un polímero de alto peso molecular significativamente mayor, todos son iguales. Adicionalmente, a pesar de las diferencias de peso molecular y cristalinidad entre las tres series de mezcla, la distribución SCB parece ejercer la influencia más fuerte en las últimas propiedades de tracción de PE.

La Figura 5 muestra la curva bruta de tracción, graficada como carga versus extensión. Luego la región elástica lineal en la deformación baja, un pico en la carga es evidente en la vecindad del punto de producción. La carga cae después y el producto y una meseta en la carga

sigue. Durante esta meseta, el material probablemente esta experimentando deformaciones no recuperables post rendimiento que involucra la destrucción y reformación de cristales lamelares. En deformaciones suficientemente mayores, un incremento distintivo en la pendiente de la curva de desplazamiento de carga es claramente evidente. Este incremento en la pendiente se asocia usualmente con el inicio de "endurecimiento de deformación". La extensión en la que empieza a ocurrir el endurecimiento por deformación se nota que depende distintivamente de la distribución SCB a través del MWD del polímero. Específicamente, el inicio del endurecimiento por deformación ocurre en extensiones significativamente menores para aquellos polietilenos con SCB ubicado en cadenas más largas. Adicionalmente, el inicio del endurecimiento por deformación también se nota que ocurre en extensiones ligeramente menores con incremento de peso molecular. Así, la capacidad de las mezclas de serie-2 de sostener cargas mayores antes de fallar se nota que son una secuencia de un inicio anticipado del endurecimiento por deformación. Mientras este inicio de endurecimiento por deformación, también referido como índice de estiramiento natural, se ha reportado que influencia la capacidad de llevar carga de productos poliméricos, un aspecto de esta invención es la

relación entre el carácter de endurecimiento por deformación del PE y la arquitectura molecular.

EJEMPLO 9

Medición De Temperatura (T_{db}) Dúctil-Frágil De Resinas

La energía de impacto de cuchilla-ventada Charpy medida a temperatura ambiente suministra una medición de la tenacidad de fractura inherente de un polímero. El mismo ensayo Charpy (ASTM F2231) se desarrolla a múltiples temperaturas, ya que cuando la temperatura es suficientemente baja, el modo de falla de espécimen cambiara de "dúctil" a "frágil". La temperatura en la que ocurre el cambio de modo de falla se refiere a la temperatura de transición dúctil-frágil (T_{db}). El T_{db} es otra propiedad física importante para las aplicaciones de pipa presión, en donde el T_{db} inferior es deseable. La Tabla 6 ilustra los datos T_{db} para las composiciones inventivas y comparativas.

1554

Tabla 6. Medición de temperatura (T_{db}) de transición dúctil-frágil de mezclas de polímero comparativo e inventivo.

Mezcla No.	Tdb (°C)
Mezcla Inventiva BM2-1	< -30
Mezcla Comparativa BM1-1	-18
H516B	-29

156 E

REIVINDICACIONES

Reivindicamos:

1. Una composición que comprende:

a) Un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, un perfil (SCB) de ramificación de cadena corta sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y

b) Un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o copolímero caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

2. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza adicionalmente por un rango de peso molecular M_w de 250 a 1000 kg/mol.

3. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso

molecular se caracteriza adicionalmente por un rango de peso molecular M_w de 275 a 800 kg/mol.

4. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza adicionalmente por un rango de peso molecular M_w de 300 a 600 kg/mol.

5. La composición de la Reivindicación 1, en donde el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 de átomos de carbono de la estructura es de 5 a 7.

6. La composición de la Reivindicación 1, en donde el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de la estructura es 6.

7. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición comprende de 45 a 75 partes por peso del componente de alto peso molecular y de 55 a 25 partes por peso del componente de bajo peso molecular.

8. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición comprende de 50 a 60 partes por peso del componente de alto peso molecular y de 50 a 40 partes por peso del componente de bajo peso molecular.

9. La composición de la Reivindicación 1, en donde el componente de alto peso molecular comprende un copolímero de etileno y un comonómero de mono-1-olefina que tiene de 3 a 12ª átomos de carbono.

10. La composición de la Reivindicación 1, en donde copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza adicionalmente por un M_z/M_w menor que o igual a 2.5.

11. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza por un número de ramificaciones de cadena corta (SCB)por 1000 átomos de carbono de la estructura de 5 a 7, en una rango de peso molecular M_w de 300 a 600 kg/mol.

12. La composición de la Reivindicación 1, en donde el homopolímero de etileno o copolímero del componente de bajo peso molecular se caracteriza por un M_w de 25 a 60 kg/mol.

13. La composición de la Reivindicación 1, en donde el homopolímero de etileno o copolímero del componente de bajo peso molecular se caracteriza por un M_w de 30 a 50 kg/mol.

14. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición se caracteriza adicionalmente por bajos niveles de ramificaciones largas significativas reológicamente.

15. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición se caracteriza por un M_w/M_n menor que o igual a 30, y un M_z/M_w menor que o igual a 10.

16. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición se caracteriza por un M_w/M_n menor que o igual a 18, y un M_z/M_w menor que o igual a 5.

17. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por una tenacidad de impacto a temperatura ambiente Charpy mayor que 1.5 J, y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cc.

18. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por una tenacidad de impacto a temperatura ambiente Charpy mayor que 2 J, y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cc.

19. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 1000 horas.

20. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 3000 horas.

21. La composición de la reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 5000 horas.

22. La composición de la reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPE mayor que o igual a 6000 horas.

23. La composición de la reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 6000 horas y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cc.

24. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por una tenacidad de impacto Charpy mayor que 2 J, y un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 6000.

25. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un η_0 menor que o igual a 1.5×10^5 Pa-sec.

26. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un η_0 menor que o igual a 1 x 10^5 Pa-sec.

27. Un artículo que comprende la composición de una cualquiera de las Reivindicaciones 1-26.

RESINAS HDPE PARA USO EN TUBO DE PRESIÓN Y APLICACIONES RELACIONADAS

RESUMEN

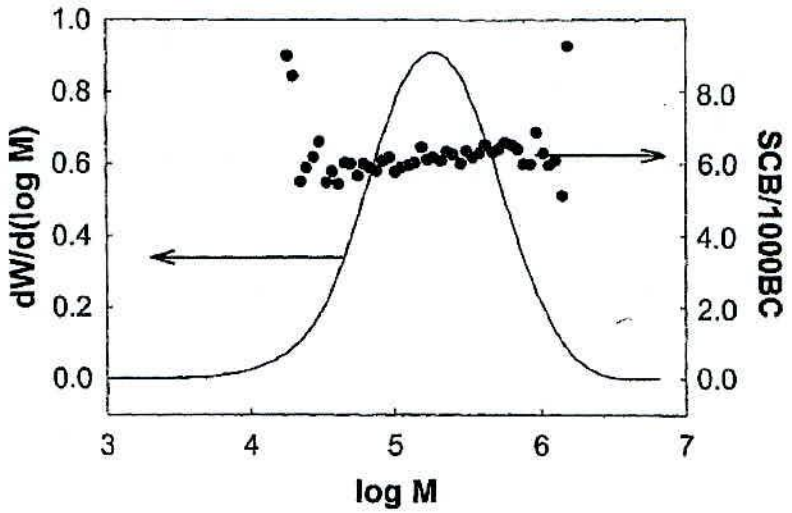
La presente invención suministra resinas de polietileno bimodales en las cuales el componente de copolímero de etileno de alto peso molecular tiene una distribución de peso molecular relativamente estrecha, siendo el contenido de ramificación de cadena corta sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular. Las resinas de esta invención se caracterizan típicamente por la dureza mejorada y la resistencia a la propagación de cuarteadura lenta propiedades que las hacen útiles para aplicaciones de tubos de presión.

NO PRESENTADA LUEGO DE REGISTRO

35. El método de la Reivindicación 34 en donde los reactores duales se abren en series.

36. El método de la Reivindicación 34 en donde los reactores duales se operan en paralelo.

Figura 1



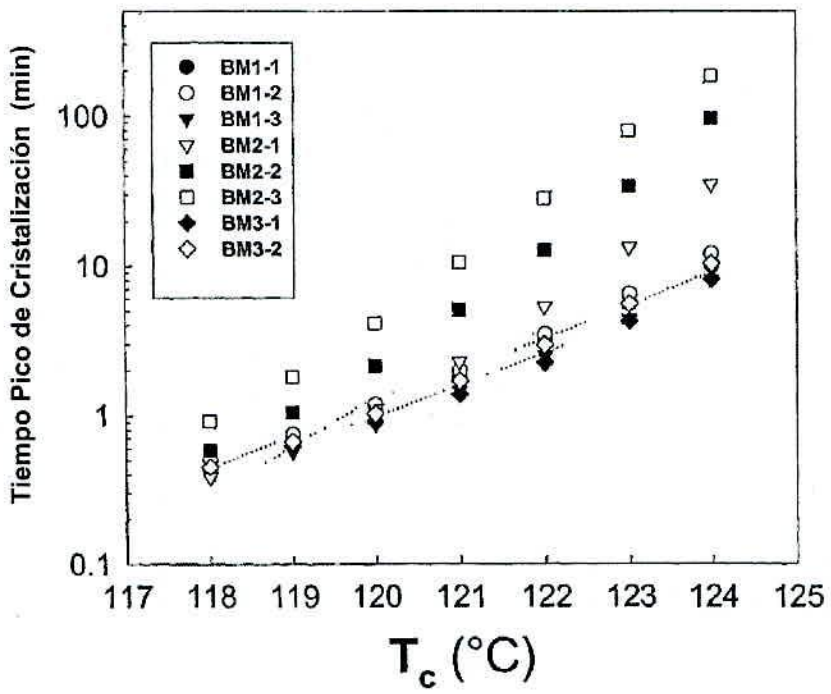

Tiempo Pico de Cristalización (min)
100
10
1
0.1
117
118
119
120
121
122
123
124
125
T_c (°C)
BM1-1
BM1-2
BM1-3
BM2-1
BM2-2
BM2-3
BM3-1
BM3-2

Figura 3

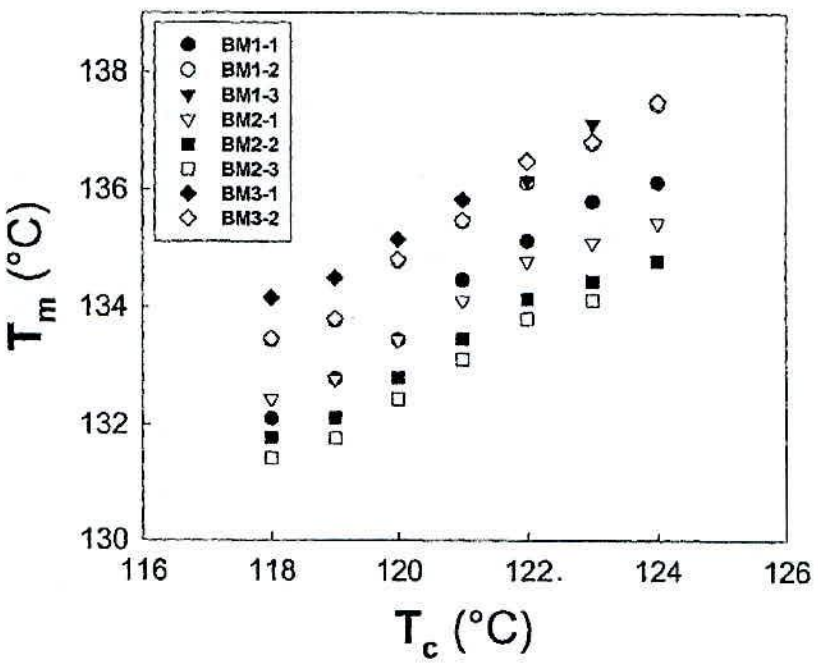

BM1-1
BM1-2
BM1-3
BM2-1
BM2-2
BM2-3
BM3-1
BM3-2
138
136
134
132
130
116
118
120
122.
124
126
T_m (°C)
T_c (°C)

Figura 4

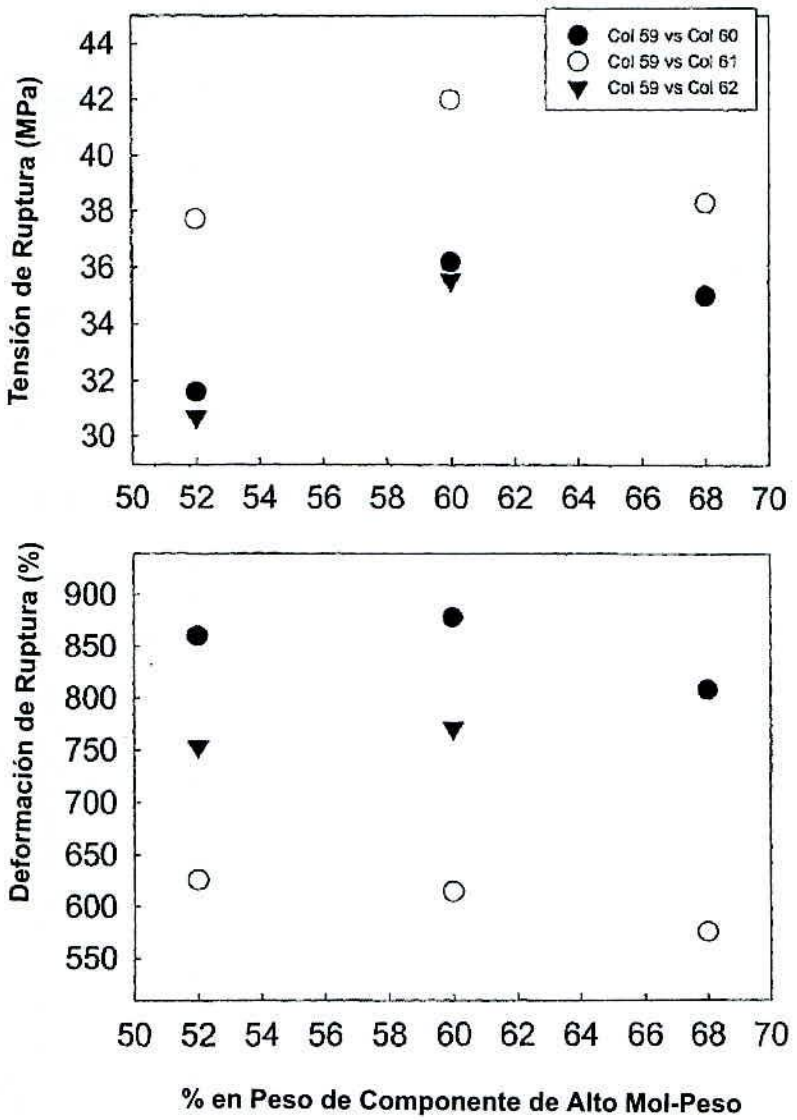
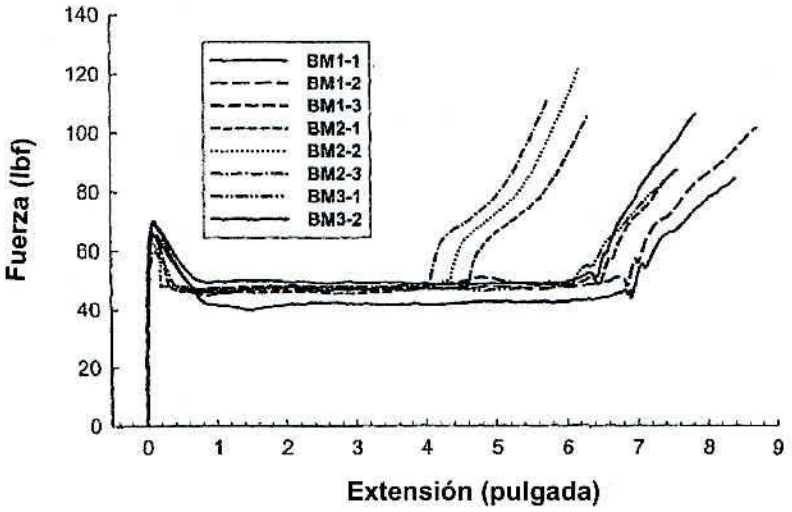

Col 59 vs Col 60
Col 59 vs Col 61
Col 59 vs Col 62
Tensión de Ruptura (MPa)
44
42
40
38
36
34
32
30
50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70
Deformación de Ruptura (%)
900
850
800
750
700
650
600
550
50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70
% en Peso de Componente de Alto Mol-Peso

Figura 5


140
120
100
80
60
40
20
0
Fuerza (lbf)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Extensión (pulgada)
BM1-1
BM1-2
BM1-3
BM2-1
BM2-2
BM2-3
BM3-1
BM3-2

P. 853
1714

Figure 1

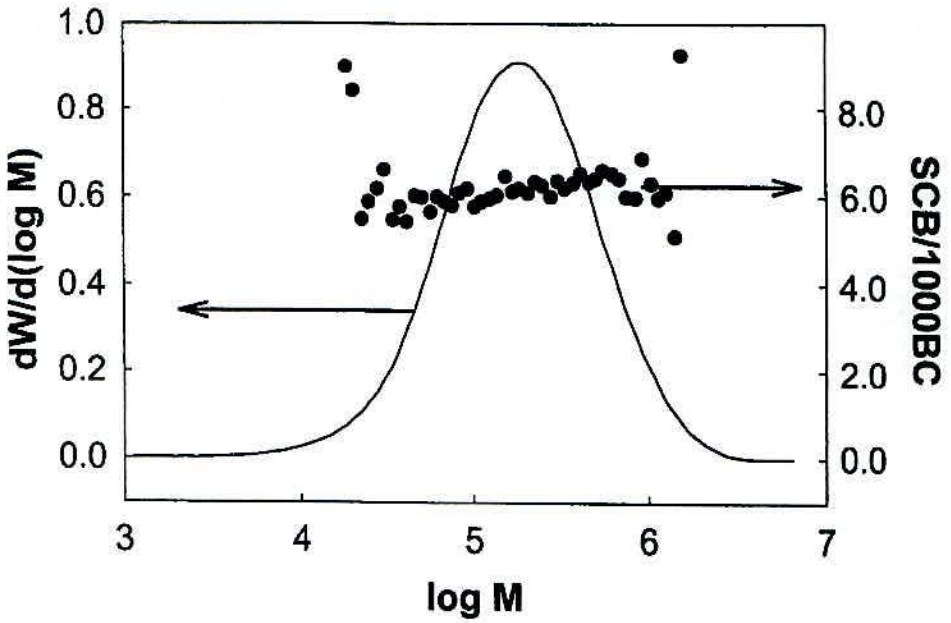


Figure 2

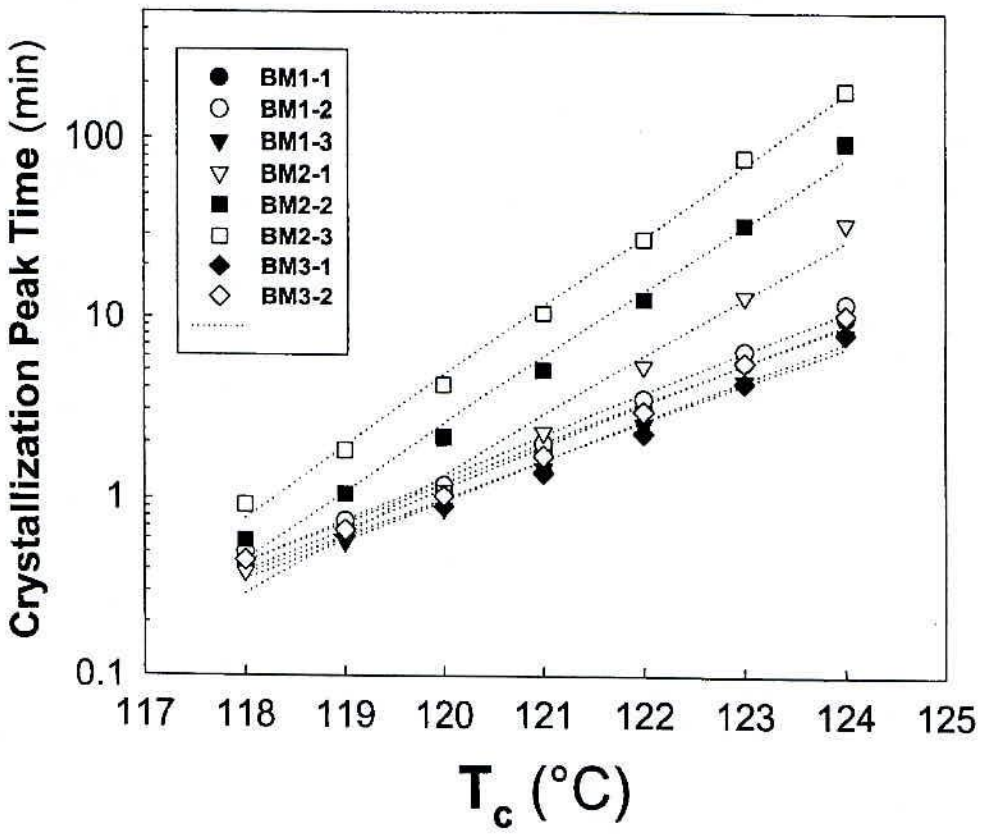

Crystallization Peak Time (min)
100
10
1
0.1
117
118
119
120
121
122
123
124
125
T_c (°C)
BM1-1
BM1-2
BM1-3
BM2-1
BM2-2
BM2-3
BM3-1
BM3-2

Figure 3

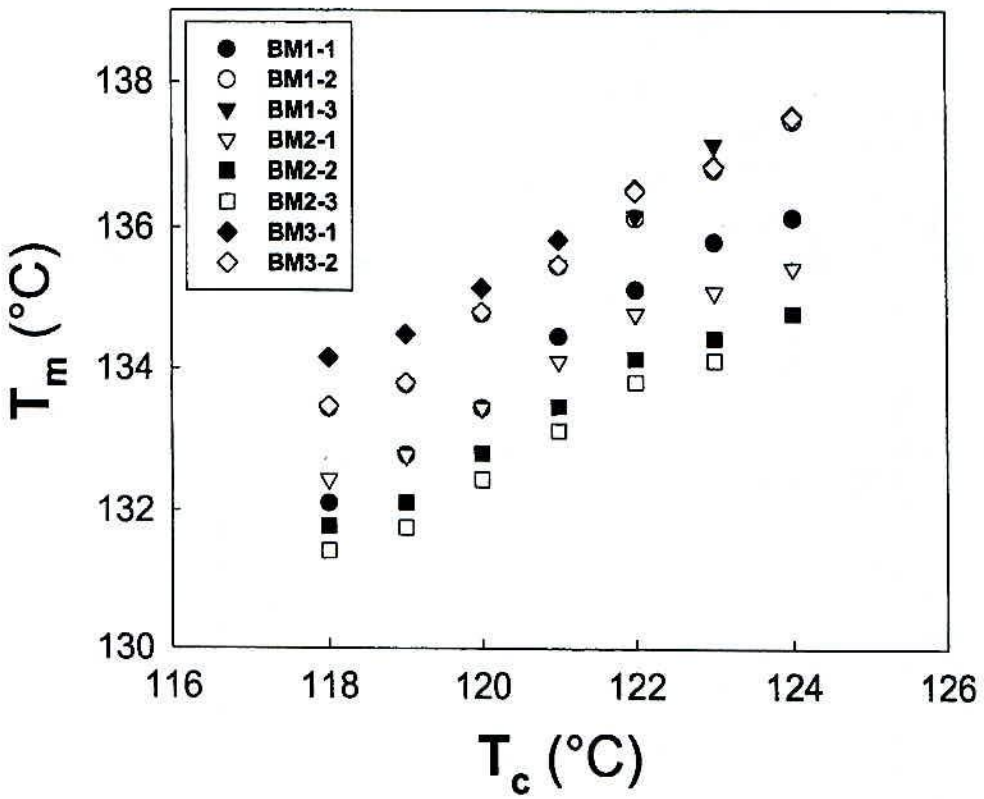

BM1-1
BM1-2
BM1-3
BM2-1
BM2-2
BM2-3
BM3-1
BM3-2
138
136
134
132
130
116
118
120
122
124
126
T_m (°C)
T_c (°C)

Figure 4

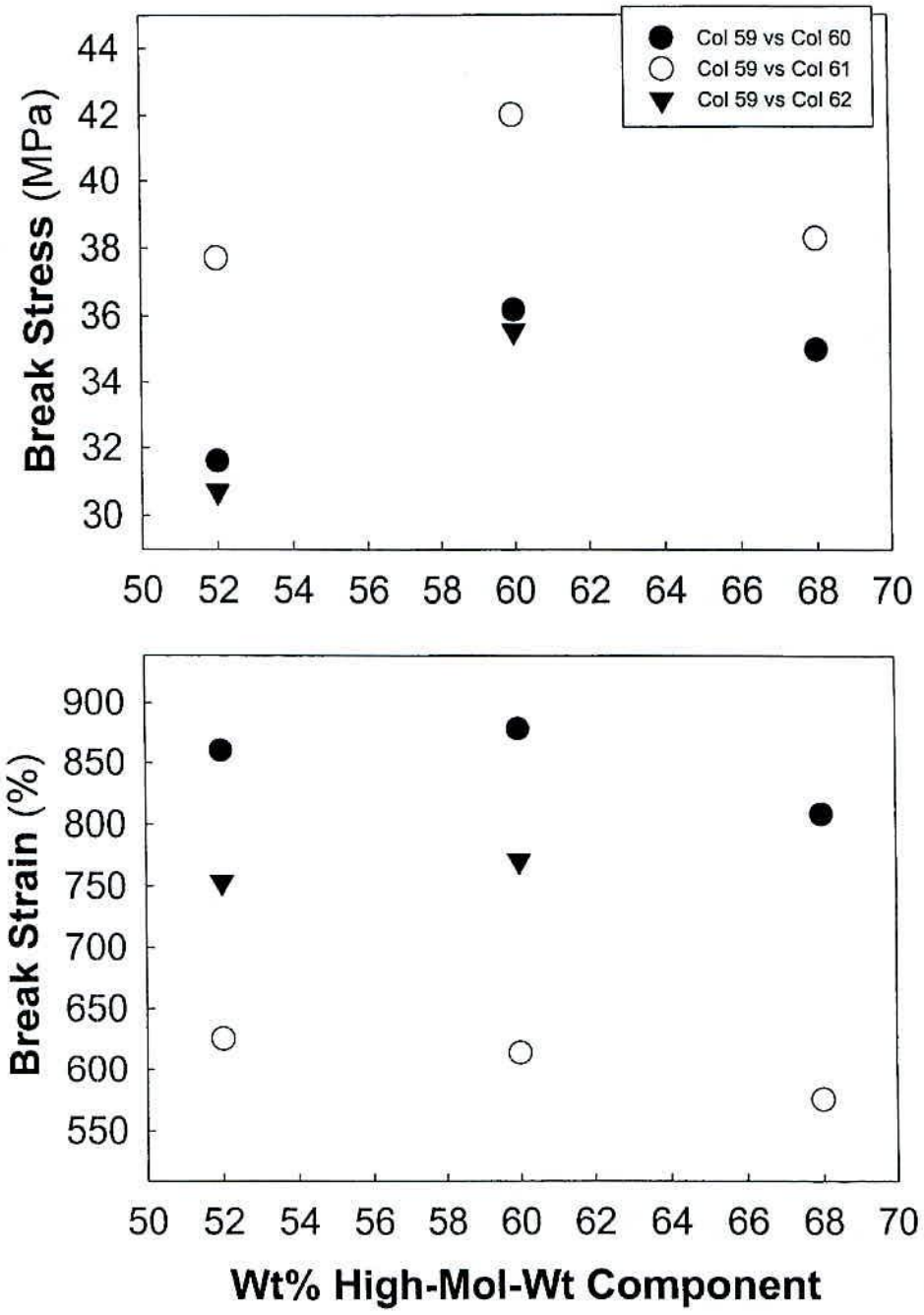
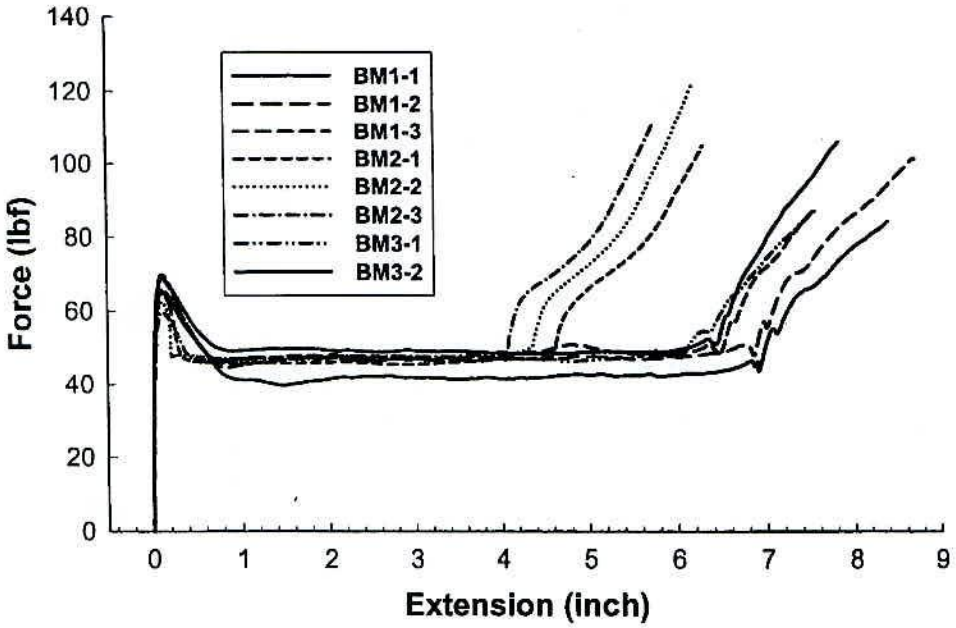

Col 59 vs Col 60
Col 59 vs Col 61
Col 59 vs Col 62
Break Stress (MPa)
44
42
40
38
36
34
32
30
50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70
Break Strain (%)
900
850
800
750
700
650
600
550
50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70
Wt% High-Mol-Wt Component

Figure 5


140
120
100
80
60
40
20
0
Force (lbf)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Extension (inch)
BM1-1
BM1-2
BM1-3
BM2-1
BM2-2
BM2-3
BM3-1
BM3-2

PCT REQUEST

Original (for **SUBMISSION**)

0	**For receiving Office use only**	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	**Form PCT/RO/101 PCT Request**	
0-4-1	Prepared Using	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.50 (Build 0002.169)
0-5	**Petition** The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	**Receiving Office (specified by the applicant)**	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (RO/US)
0-7	**Applicant's or agent's file reference**	210588PCT
I	**Title of Invention**	HDPE RESINS FOR USE IN PRESSURE PIPE AND RELATED APPLICATIONS
II	**Applicant**	
II-1	This person is	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, LP
II-5	Address	10001 Six Pines Drive The Woodlands, Texas 77380 United States of America
II-6	State of nationality	US
II-7	State of residence	US
III-1	**Applicant and/or inventor**	
III-1-1	This person is	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	KRISHNASWAMY, Rajendra K
III-1-5	Address	324 N. Park Hill Loop Bartlesville, Oklahoma 74006 United States of America
III-1-6	State of nationality	US
III-1-7	State of residence	US

PCT REQUEST

Original (for **SUBMISSION**)

III-2	**Applicant and/or inventor**	
III-2-1	This person is	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	YANG, Qing
III-2-5	Address	2917 Montrose Drive Bartlesville, Oklahoma 74006 United States of America
III-2-6	State of nationality	CN
III-2-7	State of residence	US
IV-1	**Agent or common representative; or address for correspondence** The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	HUSEMAN, Cheryl L.
IV-1-2	Address	10001 Six Pines Drive The Woodlands, Texas 77380 United States of America
IV-1-3	Telephone No.	832-813-1864
IV-1-4	Facsimile No.	832-813-1804
IV-1-5	e-mail	husemcl@cphcem.com
IV-1-6	Agent's registration No.	45392
V	**DESIGNATIONS**	
V-1	**The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.**	
VI-1	**Priority claim of earlier national application**	
VI-1-1	Filing date	30 April 2004 (30.04.2004)
VI-1-2	Number	10/835,755
VI-1-3	Country	US
VI-2	**Priority document request** The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1
VII-1	**International Searching Authority Chosen**	European Patent Office (EPO) (ISA/EP)

PCT REQUEST

Original (for **SUBMISSION**)

VIII	**Declarations**	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	-	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	-	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	-	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	-	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	-	
IX	**Check list**	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	4	✓
IX-2	Description	35	-
IX-3	Claims	4	-
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	5	-
IX-7	TOTAL	49	
	Accompanying Items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	✓	-
IX-10	Original general power of attorney	✓	-
IX-17	PCT-SAFE physical media	-	✓
IX-19	**Figure of the drawings which should accompany the abstract**		
IX-20	**Language of filing of the international application**	English	
X-1	**Signature of applicant, agent or common representative**	Cheryl L. Huseman	
X-1-1	Name (LAST, First)	HUSEMAN, Cheryl L.	
X-1-2	Name of signatory		
X-1-3	Capacity		

210588PCT

PCT REQUEST

Original (for **SUBMISSION**)

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	**Date of actual receipt of the purported international application**	
10-2	**Drawings:**	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	**Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application**	
10-4	**Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)**	
10-5	**International Searching Authority**	ISA/EP
10-6	**Transmittal of search copy delayed until search fee is paid**	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	**Date of receipt of the record copy by the International Bureau**	

PCT (ANNEX - FEE CALCULATION SHEET)

Original (for **SUBMISSION**)

(This sheet is not part of and does not count as a sheet of the international application)

0	**For receiving Office use only**	
0-1	International Application No.	
0-2	Date stamp of the receiving Office	

0-4	**Form PCT/RO/101 (Annex)** **PCT Fee Calculation Sheet**				
0-4-1	Prepared Using		PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.50 (Build 0002.169)		
0-9	**Applicant's or agent's file reference**		210588PCT		
2	**Applicant**		CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, LP		
12	**Calculation of prescribed fees**		fee amount/muliplier	Total amounts (USD)	
12-1	Transmittal fee	T	➪	300	
12-2-1	Search fee	S	➪	1920	
12-2-2	International search to be carried out by		EP		
12-3	International filing fee (first 30 sheets)	i1	1134		
12-4	Remaining sheets		19		
12-5	Additional amount	(X)	12		
12-6	Total additional amount	i2	228		
12-7	i1 + i2 =	i	1362		
12-12	EASY Filing reduction	R	-81		
12-13	Total International filing fee (i-R)	I	➪	1281	
12-14	Fee for priority document Number of priority documents requested		1		
12-15	Fee per document	(X)	20		
12-16	Total priority document fee:	P	➪	20	
12-17	**TOTAL FEES PAYABLE (T+S+I+P)**		➪	3521	
12-19	**Mode of payment**		authorization to charge deposit account		
12-20	**Deposit account instructions** The receiving Office		United States Patent and Trademark Office (USPTO) (RO/US)		
12-20-1	Authorization to charge the total fees indicated above		✓		
12-20-2	Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above		✓		
12-20-3	Authorization to charge the fee for priority document		✓		
12-21	Deposit account No.		50-1629		
12-22	Date		28 April 2005 (28.04.2005)		
12-23	Name and signature		HUSEMAN, Cheryl L. Cheryl L. Huseman		

PCT

Original (for SUBMISSION)

13-2-3	Validation messages Names	Green? Applicant 1:Telephone No. missing
	Validation messages Names	Green? Applicant 1:Facsimile No. missing
13-2-7	Validation messages Contents	Green? Figure of the drawings which should accompany the abstract not specified. Please verify.
13-2-8	Validation messages Fees	Green? Please confirm that fee schedule utilized is the latest available
13-2-9	Validation messages Payment	Green? Please ensure that you have a valid deposit account with the receiving Office selected.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/US2005/014877

182-84

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

HUSEMAN, Cheryl, L.
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, TX 77380
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

RECEIVED
JUL - 6 2005
CPC - LEGAL DEPT.

Date of mailing *(day/month/year)* 22 June 2005 (22.06.2005)	
Applicant's or agent's file reference 210588PCT	**IMPORTANT NOTIFICATION**
International application No. PCT/US2005/014877	International filing date *(day/month/year)* 29 April 2005 (29.04.2005)
International publication date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)* 30 April 2004 (30.04.2004)
Applicant CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, LP et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. *(If applicable)* The **letters "NR"** appearing in the right-hand column denote **a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. *(If applicable)* **An asterisk (*)** appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes **a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
30 April 2004 (30.04.2004)	10/835,755	US	06 June 2005 (06.06.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer

Allie Patrizia

Facsimile No. (41-22) 338.89.70
Telephone No. +41 22 338 9304

CHNIZFKK

183

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-110251- -00000-0000
Fec: 2006-10-30 16:54:37 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEIYII
Eve: 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios: 183

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION [✓] MODELO DE UTILIDAD [ ]

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

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ]

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

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

ESQUEMA DE TRAZADO [ ]

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

COMPLETA [ ] INCOMPLETA [ ]

Firma Responsable

Fecha 30 de oct 2006

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

184

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ DILIA MARIA

REFERENCIA	Radicación No.	6 110251
	Solicitud internacional	PCT/US2005/014877
	Fecha inicio fase nacional	30/11/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	14290

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.

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

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

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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 1 1 DIC. 2006
adpa11

185

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-110251- -00002-0000
Fec: 2007-02-02 17:03:20 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEIYII
Eve: 378 FASENACIONALI
Act 444 RESPUESTAREQUE Folios: 28

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

SEÑORES
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

REF: EXPEDIENTE No. 06110251
FECHA DE LA SOLICITUD: OCTUBRE 30 DE 2006
SOLICITANTE: CHEVRON PHILIPPS CHEMICAL COMPANY, LP
TITULO: RESINAS HDPE PARA USO EN TUBO DE PRESIÓN Y APLICACIONES RELACIONADAS

ASUNTO: CONTESTACIÓN A REQUERIMIENTO OFICIAL

DILIA RODRIGUEZ D´ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante, por el presente escrito doy respuesta a su auto notificado por estado de Diciembre 11 de 2006, que vence Febrero 9 de 2007 y me permito presentar los siguientes documentos:

- El documento de PODER otorgado a mi favor, junto con la prueba de existencia y representación legal del solicitante, debidamente legalizados.
- Su traducción oficial al Español debidamente avalada por el Ministerio de Relaciones Exteriores.
- El documento en el que consta la CESIÓN del derecho a la patente otorgado por los inventores al solicitante, debidamente legalizado.
- Su traducción oficial al Español debidamente avalada por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

Ruego a usted continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,

DILIA RODRIGUEZ D´ALEMAN
TLR/srr
P. 853

P. 853
186

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 06/542 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia, por el *Ministerio de Relaciones Exteriores y autorizado por el Ministerio del Interior y de Justicia, por resolución* número 718 de 2003.

(Se traduce un Poder, otorgado por la compañía CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO LP., firmado por Michael E. Lee, con fecha Octubre 16, 2006, certificado notarial y Apostilla No. N-558217 , escritos en *inglés.*)

Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

(Dirección en español)

PODER

Yo (nosotros) Michael E. Lee., representante legal de CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO LP, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Delaware y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 10001 Sux Pines Dr. The Woodlands, TX, por el presente por el presente confiero (conferimos) poder especial a favor de a DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMÁN, identificada con cédula de ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá y Tarjeta Profesional 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, identificada con Tarjeta Profesional 36448 y cédula de ciudadanía No 40.017.374 de Tunja, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre de la otorgante la representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a la siguiente:

1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualesquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: Patentes de Invención, Modelos de Utilidad,

Ma. DEL PILAR M. DE ALVARADO
La Notaria Treinta y Seis de Bogotá
20 DIC 2006
La suscrita notaria hace constar que esta fotocopia de Bogotá, hace constar que se contenido con un documento igual cuyo original ha tenido a la vista (Art. 74 Decreto 960 de 1970)

TRADUCCION OFICIAL No. 06/542
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

187

Diseños Industriales, variedades vegetales, Marcas, Lemas, Nombres y Enseñas Comerciales y Denominaciones de Origen; así como sus renovaciones, prórrogas, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

2) Solicitar, tramitar, obtener, y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.

3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, cesiones, traspasos, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.

4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reivindicaciones, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrán intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; acciones o juicios promovidos por el mandante o contra él.

5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.

6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, aceptar cláusulas,

Dr. DEL DESPACHO DE ALVARADO
Diligencia Tramite y Sala de Bogotá
20 DIC 2006

TRADUCCION OFICIAL No. 06/542
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

184

compromisorias, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.

7) Ratificar o no la agencia oficiosa.

8) Así mismo facultamos a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en (en blanco), hoy día 16 de Octubre, 2006.

Por: (Firmado) Michael E. Lee

Asesor Legal Asistente – IP

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es una SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en El Salvador, México, Estados Unidos de América y Venezuela)

Expedido hoy día 16 de Octubre, 2006, el suscrito Notario CERTIFICA que:

1). Michael E. Lee, (nombre de quien firma el poder), mayor de edad y domiciliado en (ilegible) Texas, suscribió el anterior documento.

2) El otorgante le es conocido personalmente y tiene capacidad para firmar el documento.

3) El otorgante ha suscrito el anterior documento en su calidad de Asesor Legal Asistente de la persona jurídica CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL CO LP

4) La mencionada persona jurídica con domicilio comercial en 10001 Sux

06/542

TRADUCCION OFICIAL No._____

JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUDELO

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

RES. 718 DE MAYO 2003

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

189

Pines Dr. The Woodlands, TX, está debidamente constituida, tiene actualmente existencia legal y el fin para el cual se otorga este poder se encuentra dentro de su objeto social.

5) El otorgante tiene en efecto la capacidad referida y su representación es legal y está autorizado para otorgar este poder.

6) Fundamento las certificaciones 3), 4) y 5) en los documentos auténticos que para tal fin me fueron exhibidos.

(Firmado) KIM GREGG, Notario Público

Nota: El Consulado de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia de: 1) la existencia legal de la sociedad, 2) que cumple actualmente con su objeto social, y 3) que la persona o personas que otorgan este poder están facultadas para hacerlo. El Cónsul también certificará que los tuvo a la vista los documentos que prueban y acreditan tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CÓNSUL DE COLOMBIA A O POR APOSTILLA

(Sello Notarial a tinta: KIM GREGG, Notario Público, Estado de Texas, Mi Comisión Vence Agosto 3, 2010)

(Sello Pre-impreso del Estado de Texas)

El Estado de Texas

Secretario de Estado

20 DIC 2006

06/542

TRADUCCION OFICIAL No._____
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGU
TRADUCTOR E INTERPRETE OFIC
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUST.

190
6

APOSTILLA

(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

1. *País: Estados Unidos de América*
   Este documento público
2. Ha sido firmado por KIM GREGG
3. Obrando en calidad de Notario Público, Estado de Texas
4. Lleva el sello/estampilla de KIM GREGG, Notario Público, Estado de Texas, Comisión vence 08-03-10

CERTIFICADA

5. En Austin, Texas
6. Hoy Noviembre 1, 2006
7. Por el Secretario de Estado de Texas
8. Certificado Número **N-558217**
9. (Sello) (Sello Pre-impreso del Estado de Texas)
10. (Firma) Firmado
    (Firmado) Roger Williams, Secretario de Estado
    ST/clk

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.
Bogotá, Diciembre 11, 2005.

0 6 / 5 4 2

TRADUCCION OFICIAL No. _____
JUAN PABLO PIED[illegible] AGUILERA
TRADUCTOR [illegible] OFICIAL
[illegible] 2003
DEL MINISTERIO DEL INTERIOR Y DE JUSTICIA

Nc. DEL PILAR
La Notaria Treinta y [illegible]
20 DIC 2006



MINISTERIO DE
RELACIONES EXTE

539780

Juan Piedrahita

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2006 DIC 11 A 10:53

mcs

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

P. 853191

The State of Texas

Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1.	**Country:**	**United States of America**
	This public document	
2.	**has been signed by**	**KIM GREGG**
3.	**acting in the capacity of**	**Notary Public, State of Texas**
4.	**and bears the seal/stamp of**	**KIM GREGG, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 08-03-10**

CERTIFIED

5. **at Austin, Texas**
6. **on November 1, 2006**
7. **by the Secretary of State of Texas**
8. **Certificate No. N-558217**
9. **Seal**
10. **Signature:**

Dra. DEL PILAR M. DE ALVARADO
La Notaria Treinta y Seis de Bogotá
20 DIC 2006
La suscrita Notaria Treinta y Seis del Circulo de Bogotá, hace constar que esta fotocopia coincide en su contenido con un documento igual cuyo original he tenido a la vista (Art. 7º Decreto 960 de 1970)

Roger Williams
Secretary of State

TRADUCCION ST/clk/ No. 06
JUAN PABLO PIEDRAHITA A.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUST.

192

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 ·Fax: (57 1) 6350824·Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los días de

TRADUCCION OFICIAL No. 06152
JUAN PABLO [illegible] ACUÑA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2005
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Firma / signatura

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned Michael E. Lee

legal representative(s) of Chevron Phillips Chemical Co

an organization existing under the laws of Delaware

and in present execution of its business activity, domiciled at 10001 Six Pines Dr, The Woodlands, T

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above- mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
5) To register domain names before the competent entity.
6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
7) To ratify or not the officious agency.
8) I (we) hereby appoint the afore-mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at

on this 16 day of October of 2006

Michael E. Lee
Assistant General Counsel -- IP

TRADUCCION OFICIAL No. 0615 / 2
JUAN PABLO PIZARRO AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2000
DEL MIN. INTERIOR Y REL.

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

A los días del mes de de , el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado _____ _____ firmó de su puño y letra el documento que antecede.

2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de_____ de la persona jurídica _____ _____

4. La citada persona jurídica con sede en _____ _____está legalmente constituida, que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.

5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que esta es legitima y que está facultado para otorgar este poder.

6. las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he tenido a la vista los documentos auténticos.

_____
Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

A los días del mes de de , el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____ _____ firmó en su presencia el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

_____
Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA O POR APOSTILLA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This 16 day of October , 2006 the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. Michael E. Lee
(name of the person who signs the power of attorney)

of legal age and domiciled in Conroe, Texas set his hand on the foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of Assistant General Counsel-IP of the juridical person Chevron Phillips Chemical Co LP

4. The mentioned juridical person with place of business in 10001 Six Pines Dr The Woodlands TX is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.

5. The grantor has in f act the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney.

6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the documents to me exhibited which for such purpose were exhibited to me.

Kim Gregg
Notary Public

KIM GREGG
Notary Public, State of Texas
My Commission Expires
August 3, 2010

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

On this day of the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

of legal age and domiciled at_____ _____ signed in his presence the foregoing document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

_____
Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

For all other countries the Colombian Consul or before who it is granted must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are actually being accomplished , 3) that the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered to do it. The Consul will certify also that the documents evidencing those circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE.

P 853

193

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 07/037 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido por el Ministerio del Interior y de Justicia, por resolución número 718 de 2003 y autorizado por el Ministerio de relaciones Exteriores de Colombia.

(Se traduce un documento de registro de cesión de la solicitud de patente No. 10/835,755 a favor de la compañía CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP, ante la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos de América y Apostilla No. 07008634-1, escritos en inglés.)

A 7035123 **ESTADOS UNIDOS DE AMERICA**

A TODOS A QUIENES ESTOS PRESENTES LLEGAREN:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS

Octubre 18, 2006

POR EL PRESENTE CERTIFICO QUE ADJUNTA SE ENCUENTRA UNA COPIA FIEL DE LOS ARCHIVOS DE ESTA OFICINA DE UN DOCUMENTO REGISTRADO EL **23 de Noviembre, 2004**.

Por autoridad del

Por autoridad del
Bajo la Secretaría de Comercio para Propiedad Intelectual y el Director de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos
(FIRMADO) M. K. CARTER
Funcionario que Certifica

(SELLO DE OBLEA DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)

Formulario PTO-1595, (Rev 05/04)

OMB No. 0651-0027 (vence 6/30/2005)

Departamento de Comercio de los Estados Unidos, Oficina de Patentes y

NELSON FLOREZ GONZALEZ
NOTARIO TREINTA Y SEIS DE BOGOTA
ENCARGADO

El suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá, D.C. encargado. Hace constar que esta copia coincide con su contenido con el documento original que tuvo a la vista. Art. 74 Decreto 960 de 1970

31 ENE 2007

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 07/037
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

194
10

Marcas

CARÁTULA DEL FORMULARIO DE REGISTRO - SOLO PATENTES

Al Director de la Oficina de Patentes y Marcas de los EE.UU.: Favor registrar los documentos adjuntos o las nuevas direcciones a continuación.

1. Nombre de la(s) parte(s) que traspasa(n) / Fechas de suscripción:

Rajendra K. Krishnaswamy

Qing Yang

Fechas de suscripción Abril 30, 2004

Se adjuntan nombres o partes que traspasan adicionale (en blanco) N x

2. Nombre y Dirección de la parte que recibe:

Nombre: Chevron Phillips Chemical Company

Dirección: 10001 Six Pines Drive

Ciudad: *The Woodlands* *Estado:* TX *Código Postal Zip* 77380

Se adjuntan nombres o partes que traspasan adicionales ? Si No

(en blanco) x

3. Clase de Traspaso

(en blanco)	Cesión	(en blanco)	Fusión
(en blanco)	Contrato de Valores	(en blanco)	Cambio de Nombre
(en blanco)	Cesión de Participación del Gobierno		
(en blanco)	Orden Ejecutiva 9424, Licencia de Confirmación		
X	Otra VER EXPLICACIÓN ADJUNTA		

NELSON FLOREZ GONZALEZ
NOTARIO TREINTA Y SEIS DE BOGOTA
ENCARGADO

El Suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá, Encargado Hace constar que esta fotocopia coincide en su contenido con el documento igual cuyo original ha tenido a la vista (Art. 74 Decreto 960 de 1970)
31 ENE 2007

TRADUCCIONES
JUAN
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO
DEL MIN. INTERIOR

07/031

195

4. Solicitud No(s). ó No(s) de Patente:

Este documento se presenta junto con una nueva solicitud.

A. No(s). de Solicitud(es) de Patente(s) 10/835,755

B. (s). de Solicitud(es) de Patente(s) (en blanco)

Hay números adicionales adjuntos? | (en blanco) | Si | x | No

5. Nombre y Dirección de la parte a quien se le debe dirigir la correspondencia concerniente al documento:

David D. Wigley, Ph. D.
Dirección: Womble Carlyle Sandride & Rice
PLLC 1201 W. Peachtree Street, Suite 3500
Ciudad: Atlanta
Estado: Georgia Código Postal Zip: 30309
No. de teléfono: (en blanco)
No. de fax (en blanco)
Correo Electrónico (en blanco)

6. Número total de solicitudes de patentes involucradas: 1

7. Total Derechos (37 CFR §1.21(h) & 3.41) $40.00

(en Blanco)	Autorización para cargo a tarjeta de crédito
X	Autorización para cargo a cuenta de depósito
(en Blanco)	Adjuntos
(en Blanco)	No se requiere (la participación del gobierno no afecta la propiedad)

8. Información de Pago

a. Tarjeta de crédito Últimos 4 dígitos (en blanco)

El suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá, Encargado Hace constar que esta fotocopia coincide en su contenido con un documento igual que original ha tenido a la vista (Art. 74 Decreto 960 de 1970) 31 ENE 2007
NELSON FLOREZ GONZALEZ
NOTARIO TREINTA Y SEIS (E) DE BOGOTA

TRADUCCION OFICIAL No. 07/035
JUAN [illegible]
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
[illegible]
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

196

Fecha de vencimiento (en blanco)

b. Cuenta de Depósito Número 09-0528

Nombre del usuario autorizado: Womble Carlyle Sandridge

---

9. Firma (Firmado)

David D. Wigley, Reg. No. 52,362 Noviembre 23, 2004

Nombre del Firmante Fecha

Número Total de páginas, incluyendo la carátula, los anexos y documentos: 8

Los documentos a registrar (incluyendo la carátula) se deben enviar por fax al (703) 306-5995 o enviar por correo a: Casilla Cesiones, Servicios de Registro, Director de la Oficina de Patentes P.O. Box 1450, Alexandria VA 22313-1450

(Sello: 07/13/2004 HDEMESS1 0000001 10829850

700133658 PATENTE

RIEL: 015403 MARCO: 0641

---

3. Tipo de traspaso:

Otro: Cesión corregida para corregir la Transmisión de Derechos de la Cesión *presentada el* 04/30/2004. *Este documento se presenta en* respuesta al Documento ID No. 102738985 con fecha Octubre 26, 2004 de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos.

PATENTE

RIEL: 015403 MARCO: 0642

El suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá, Encargado Hace constar que esta fotocopia coincide en su contenido con el documento igual que original ha tenido a la vista (Art. 74 Decreto 960 de 1970).
31 ENE 2005
NELSON FLOREZ GONZALEZ
NOTARIO TREINTA Y SEIS DE BOGOTA
ENCARGADO

07/037

TRADUCCION
JUAN
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

197

Formulario PTO-1595, (Rev 05/04)

OMB No. 0651-0027 (vence 6/30/2005)

Departamento de Comercio de los Estados Unidos, Oficina de Patentes y Marcas

05-06-2004 Código de barras, 102738985

CARÁTULA DEL FORMULARIO DE REGISTRO - SOLO PATENTES

Al Honorable Comisario de Patentes y Marcas: Favor registrar los documentos originales adjuntos o sus copias.

1. Nombre de la(s) parte(s) que traspasa(n) / Fechas de suscripción:

Rajendra K. Krishnaswamy

Qing Yang 4-30-04

Se adjuntan nombres o partes que traspasan adicionales? Si No

2. Nombre y Dirección de la parte que recibe:

Nombre: Chevron Phillips Chemical Company

Dirección: 10001 Six Pines Drive

Ciudad: The Woodlands Estado: TX Código Postal Zip 77380

Se adjuntan nombres o partes que traspasan adicionales ? Si No

(en blanco)	x

Clase de Traspaso

X	Cesión	(en blanco)	Fusión
(en blanco)	Contrato de Valores	(en blanco)	Cambio de Nombre
(en blanco)	Otra		

El suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá. Encargado. Hace constar que el anterior fotocopia coincide en su contenido con el documento igual cuyo original ha tenido a la vista (Art. 74 Decreto 960 de 1970)

NELSON FLOREZ GONZALEZ NOTARIO TREINTA Y SEIS DE BOGOTA ENCARGADO

31 ENE 2007

TRADUCCION OFICIAL No. 37 / 05

JUAN PABLO [illegible]

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

RES. 718 DE MAYO 2005

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

198

4. Solicitud No(s). ó No(s) de Patente: 10835755

Si este documento se presenta junto con una nueva solicitud, la fecha de suscripción de la solicitud es 4/30/2004

A. No(s). de Solicitud(es) de Patente(s) 10/835,755

B. (s). de Solicitud(es) de Patente(s) (en blanco)

Hay números adicionales adjuntos? | (en blanco) | Si | x | No

5. Nombre y Dirección de la parte a quien se le debe dirigir la correspondencia concerniente al documento:

David D. Wigley, Ph. D.
Dirección: Womble Carlyle Sandride & Rice
PLLC 1201 W. *Peachtree Street, Suite 3500*
Ciudad: Atlanta
Estado: Georgia Código ostal Zip: 30309

6. Número total de solicitudes de patentes involucradas: 1

7. Total Derechos (37 CFR §1.21(h) & 3.41) $40.00

X	Adjuntos
(en Blanco)	Autorización para cargo a cuenta de depósito

8. Cuenta de Depósito Número 09-0528

NO USE ESTE ESPACIO

9. Firma (Firmado)

David D. Wigley Reg. No. 52,362 Abril 30, 2004

Nombre del Firmante Fecha

Número Total de páginas, incluyendo la carátula, los anexos y

NELSON FLOREZ GONZALEZ
NOTARIO TREINTA Y SEIS DE BOGOTA
ENCARGADO
31 ENE 2007

El suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá, Encargado Hace constar que esta copia coincide en su contenido con un documento igual que original ha tenido a la vista (Art. 74 Decreto 960 de 1970).

TRADUCCION OFICIAL No. 07
JUAN PABLO PEDRARIA A. U
TRADUCTOR INTERNACIONAL

199

documentos: 4

Los documentos a registrar (incluyendo la carátula) se deben enviar a: Comisario de Patentes y Marcas, Casilla Cesiones, Washington D.C. 20231

PATENTE

RIEL: 015403 MARCO: 0643

CESION DE PATENTE

POR CUANTO, *los suscritos*:

Rajendra K. Krishnaswamy, ciudadano de los Estados Unidos de América, residente en 324 N. Park Hill Loop, Ciudad de Bartlesville, Estado de Oklahoma

y

Qing Yang, ciudadano de China, residente en 2917 Montrose Drive, Ciudad de Bartlesville, Estado de Oklahoma

(en adelante colectivamente a los que se hace referencia como los "Cedentes") han inventado ciertas invenciones y mejoras reveladas en la solicitud de Título de Patente titulado **RESINAS HDPE PARA USO EN TUBO DE PRESIÓN Y APLICACIONES RELACIONADAS,** cuya solicitud está por presentarse ante la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos y fue suscrita como sigue:

por **Rajendra K. Krishnaswamy** el 4/30/2004;

por **Qing Yang** el 4/30/2004

NELSON FLOREZ GONZALEZ NOTARIO TREINTA Y SEIS ENCARGADO BOGOTA

El suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá encargado. Hace constar que la fotocopia que antecede es reproducción fiel y exacta de su original que ha tenido a la vista. Art. 74 Decreto 960 de 1970

31 ENE 2005

JUAN PABLO HOLGUIN AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
Res. 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

200
16

POR CUANTO, **Chevron Phillips Chemical Company,** sociedad del Estado de Texas, con domicilio comercial principal en 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, Texas 77380, desea adquirir participación en la misma;

AHORA EN CONSECUENCIA, por una buena y valiosa contraprestación, recibo de la cual se reconoce en la presente, los Cedente por la presente venden, ceden y traspasan a **Chevron Phillips Chemical Company,** con exclusividad, la totalidad de los derechos, propiedad y participación: (i) en y sobre todas las invenciones y mejoras reveladas y descritas en dicha solicitud; (ii) en y sobre dicha solicitud; (iii) en y sobre cualquier solicitud de división, continuación, y continuación parcial, describiendo en todo o en parte dichas invenciones y mejoras, con el fin de obtener Patentes en los Estados Unidos para ellas, (iv) en y sobre cualesquiera reexpediciones de las anteriormente mencionadas, (v) en y sobre cualesquiera solicitudes provisionales de patente presentadas en los Estados Unidos que describen en todo o en parte dichas invenciones y mejoras, sobre las cuales se puede reivindicar prioridad bajo el Título 35 del Código de los Estados Unidos, y (vi) en y sobre el derecho de reivindicar cualesquiera derechos de prioridad domésticos o en el extranjero que surjan de cualesquiera de las antes mencionadas solicitudes de patente; y los Cedentes por la presente le solicitan al Comisario de Patentes expedir todas y cualesquiera Patentes de los Estados Unidos que resulten de dichas solicitudes a favor de **Chevron Phillips Chemical Company** como Cesionario, para su participación y para el único uso y beneficio de **Chevron Phillips**

NELSON FLOREZ GONZALEZ
NOTARIO TREINTA Y SEIS (E) DE BOGOTA
ENCARGADO
El suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá
Encargado Hace constar que este fotocopia
coincide en su contenido con un documento
igual que tuvo original ha tenido a la vista
(Art. 4, Decreto 960 de 1970)
3 ENE 2003

TRADUCCION OFICIAL No. 07
JUAN PABLO PEDRAZA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 715 DE MAYO 2000
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

201

Chemical Company, sus causahabientes y representante legales;

PATENTE
RIEL: 015403 MARCO: 0644

Por la misma contraprestación, los Cedentes por la presente venden, ceden y traspasan a **Chevron Phillips Chemical Company,** la totalidad de los derechos exclusivos, propiedad y participación en y sobre cualquier solicitud en el extranjero o solicitudes que correspondan a dicha solicitud, en todo o en parte, en países diferentes a los Estados Unidos en y sobre cualesquiera Patentes y sobre los derechos de protección similares otorgados sobre dicha solicitud en el extranjero, en y sobre el derecho de reivindicar cualesquiera derechos de prioridad aplicables que surjan de o que se requieran para dicha solicitud en el extranjero bajo los términos de cualesquiera convenios, tratados, estatutos, leyes o reglamentos aplicables; dichas solicitudes en el extranjero se presentarán y expedirán en nombre de **Chevron Phillips Chemical Company,** o de sus respectivos agentes, en la medida en que lo permita la ley aplicable;

Y por la misma contraprestación, los Cedentes por la presente convienen firmar todos los documentos legales, suscribir todas las solicitudes de división, continuación, continuación parcial, reexpedición y otras solicitudes, hacer todas las cesiones y juramentos de ley y en general hacer todo lo posible para ayudarle a **Chevron Phillips Chemical Company,** a sus sucesores,

El suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá, encargado, hace constar que esta fotocopia coincide con su contenido con un documento igual que se originalmente tuvo a la vista
Art. 79 Decreto 960 de 1970
NELSON FLOREZ GOMEZ
NOTARIO TREINTA Y SEIS
ENCARGADO
BOGOTA
31 ENE 2007

TRADUCCIONES JURADAS S.A. 07
JUAN PABLO RUIZ ARISTIZABAL
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
Res. 218 DE MAYO 2003
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES Y DE JUSTICIA

causahabientes y agentes, para obtener y hacer cumplir la protección apropiada sobre todas las invenciones y mejora nombradas en todos los países alrededor del mundo.

(Firmado) Rajendra K. Krishnaswamy
(Firmado) Qing Yang

ESTADO DE OKLAHOMA

CONDADO DE WASHINGTON

Ante mí, un Notario Público en y para el Condado y Estado antedichos, hoy día 30 de Abril, 2004 compareció personalmente Rajendra K. Krishnaswamy, a quien conozco y quien sé que es la misma persona cuyo nombre está suscrito en la Cesión anterior, quien estando debidamente juramentado reconoció ante mí que él firmó, selló y entregó dicha Cesión en un acto libre y espontáneo Para los usos y fines en ella expresados.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he estampado mi firma y Sello Notarial

(Firmado) CHRIS KEYES, Notario Público

Mi comisión vence 8 – 3 – 2004

(Sello notarial a tinta: CHRIS KEYES, Notario Público, Estado de Oklahoma, Condado de Washington)

PATENTE
RIEL: 015403 MARCO: 0645

203
19

ESTADO DE OKLAHOMA

CONDADO DE WASHINGTON

Ante mí, un Notario Público en y para el Condado y Estado antedichos, hoy día 30 de Abril, 2004 compareció personalmente Qing Yang, a quien conozco y quien sé que es la misma persona cuyo nombre está suscrito en la Cesión anterior, quien estando debidamente juramentado reconoció ante mí que él firmó, selló y entregó dicha Cesión en un acto libre y espontáneo Para los usos y fines en ella expresados.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he estampado mi firma y Sello Notarial

(Firmado) CHRIS KEYES, Notario Público

Mi comisión vence 8 – 3 – 2004

(Sello notarial a tinta: CHRIS KEYES, Notario Público, Estado de □TLANTA□, Condado de Washington)

□TLANTA 396561V1 -3- Expediente no. C51757-0780

REGISTRADA 11/23/2004 PATENTE
RIEL: 015403 MARCO: 0646

APOSTILLA

(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

El suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá, Encargado Hace constar que esta fotocopia coincide en su contenido con un documento igual cuyo original ha tenido a la vista (Art. 74 Decreto 960 de 1970). 31 ENE 200 NELSON FLOREZ GONZALEZ NOTARIO TREINTA Y SEIS DE BOGOTA

1. País: *Estados Unidos de América*
   Este documento público
2. Ha sido firmado por M.K. CARTER
3. Obrando en calidad de Funcionario que certifica

TRADUCCION OFICIAL No.
JUAN PABLO RIBEIRO ACUÑA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

204

4. Lleva el sello/estampilla de Oficina de Patentes y Marcas

CERTIFICADA

5. En Washington D.C.

6. Hoy Ocho de Enero, 2007

7. Por el *Funcionario Asistente de Autenticaciones, Departamento de Estado de los Estados Unidos*

8. No. **07008634-1**

9. Sello (Sello en Relieve del Departamento de Estado de los Estados Unidos)

10. Firma (Firmado)
Sonya N. Johnson

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.
Bogotá, Enero 29, 2007.

El suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá, Encargado Hace constar que esta fotocopia coincide en su contenido con un documento igual cuyo original ha tenido a la vista (Art. 74 Decreto 960 de 1970).
31 ENE 2007
NELSON FLOREZ GONZ
NOTARIO TREINTA Y SEIS DE BO
ENCARGADO

TRADUCCION OFICIAL No. 107
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. 718 DE MAYO 2005
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

NELSON FLOREZ GUTIERREZ
NOTARIO TREINTA Y SEIS DE BOGOTA
ENCARGADO

31 ENE 2007

El suscrito Notario Treinta y Seis de Bogotá,
encargado Hace constar que esta fotocopia
coincide en su contenido con un documento
igual que original no tenido a la vista
(Art. 24 Decreto 960 de 1970).

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

55946

Juan Pedraglita

LA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2007 ENE 30 P 2:01

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

P. 853 205

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: *United States of America*

This public document

2. has been signed by M. K. Carter

3. acting in the capacity of Certifying Officer

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

Certified

5. at Washington, D.C.

6. the eighth of January, 2007

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

8. No. 07008634-1

9. Seal/Stamp:



10. Signature:

Sonya N. Johnson

TRADUCCION OFICIAL No. 17
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES 718 DE MAYO 2003
DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

A 7035123

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office

October 18, 2006

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THIS OFFICE OF A DOCUMENT RECORDED ON NOVEMBER 23, 2004.

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

M. K. CARTER
Certifying Officer

El suscrito Notario Tra...
Encargado Hace constar ...
coincide en su contenido ...
igual cuyo original ha sido ...
(Art. 74, Decreto 960-70) ...

31 ENE 200...

NELSON FLOREZ GOMEZ
ENCARGADO

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
...INTERIOR Y DE JUSTICIA

Form PTO-1595 (Rev. 06/04)
OMB No. 0651-0027 (exp. 6/30/2005)

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office

RECORDATION FORM COVER SHEET
PATENTS ONLY

To the Director of the U.S. Patent and Trademark Office: Please record the attached documents or the new address(es) below.

1. Name of conveying party(ies)/Execution Date(s):

Rajendra K. Krishnaswamy
Qing Yang

Execution Date(s) April 30, 2004

Additional name(s) of conveying party(ies) attached? ☐ Yes ☑ No

2. Name and address of receiving party(ies)

Name: Chevron Phillips Chemical Company

Internal Address:

Street Address: 10001 Six Pines Drive

City: The Woodlands

State: TX

Country: US Zip: 77380

Additional name(s) & address(es) attached? ☐ Yes ☑ No

3. Nature of conveyance:

☐ Assignment ☐ Merger
☐ Security Agreement ☐ Change of Name
☐ Government Interest Assignment
☐ Executive Order 9424, Confirmatory License
☑ Other SEE ATTACHED EXPLANATION

4. Application or patent number(s):

☐ This document is being filed together with a new application.

A. Patent Application No.(s)
10/835,755

B. Patent No.(s)

Additional numbers attached? ☐ Yes ☑ No

5. Name and address to whom correspondence concerning document should be mailed:

Name: David D. Wigley, Ph D.

Internal Address:

Street Address: Womble Carlyle Sandridge & Rice
PLLC, 1201 W. Peachtree Street, Suite 3500

City: Atlanta

State: GA Zip: 30309

Phone Number:

Fax Number:

Email Address:

6. Total number of applications and patents involved: 1

7. Total fee (37 CFR 1.21(h) & 3.41) $ 40.00

☐ Authorized to be charged by credit card
☑ Authorized to be charged to deposit account
☐ Enclosed
☐ None required (government interest not affecting title)

8. Payment Information

a. Credit Card Last 4 Numbers
Expiration Date

b. Deposit Account Number 09-0528

Authorized User Name Womble Carlyle Sandridge

9. Signature:

Signature 23 November 2004
Date

Name of Person Signing Reg. No. 52,352

Total number of pages including cover sheet, attachments, and documents: 8

Documents to be recorded (including cover sheet) should be faxed to (703) 306-5995, or mailed to:
Mail Stop Assignment Recordation Services, Director of the USPTO, P.O.Box 1450, Alexandria, V.A. 22313-1450

CH $40.00 090528 10835755

208
24

3. Nature of Conveyance:

Other: A corrected Assignment to Correct Fee Transmittal of Assignment filed 04/30/2004. This document is being filed in Response to U.S.P.T.O. Document ID No. 102738985 dated October 26, 2004.



07/037

JUAN PABLO PEDRAZA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
DECRETO 2603
SECRETARIA DE GOBIERNO

209

05-06-2004

102738985

Form PTO-1595
(Rev. 10/02)
OMB No. 0651-0027 (exp. 6/30/2005)
Tab settings ⇨ ⇨ ⇨

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
U.S. Patent and Trademark Office

22386 U.S. PTO 10/835755 043004

To the Honorable Commissioner of Patents and Trademarks: Please record the attached original documents or copy thereof.

1. Name of conveying party(ies):
Rajendra K. Krishnaswamy
Qing Yang
4-30-04

Additional name(s) of conveying party(ies) attached? ☐ Yes ☑ No

3. Nature of conveyance:
☑ Assignment ☐ Merger
☐ Security Agreement ☐ Change of Name
☐ Other

Execution Date: 4/30/2004

2. Name and address of receiving party(ies)
Name: Chevron Phillips Chemical Company
Internal Address:
Street Address: 10001 Six Pines Drive
City: The Woodlands State: TX Zip: 77380
Additional name(s) & address(es) attached? ☐ Yes ☑ No

4. Application number(s) or patent number(s): 10835755
If this document is being filed together with a new application, the execution date of the application is: 4/30/2004
A. Patent Application No.(s)
B. Patent No.(s)
Additional numbers attached? ☐ Yes ☑ No

5. Name and address of party to whom correspondence concerning document should be mailed:
Name: David E. Wigley, Ph.D.
Internal Address:
Street Address: Womble Carlyle Sandridge & Rice PLLC, 1201 W. Peachtree St., Suite 3500
City: Atlanta State: GA Zip: 30309

6. Total number of applications and patents involved: 1

7. Total fee (37 CFR 3.41).....$ 40.00
☑ Enclosed
☐ Authorized to be charged to deposit account

8. Deposit account number:
09-0528

DO NOT USE THIS SPACE

9. Signature

David E. Wigley, Reg. No. 52,362
Name of Person Signing

Signature

April 30, 2004
Date

Total number of pages including cover sheet, attachments, and documents: 4

Mail documents to be recorded with required cover sheet information to:
Commissioner of Patents & Trademarks, Box Assignments
Washington, D.C. 20231

NELSON FLOREZ NOTARIO TREINTA Y SEIS ENCARGADO BOGOTA
El suscrito Notario Treinta y Seis (Encargado) de Bogotá, D.C. hace constar que esta fotocopia coincide fielmente con el documento que se le puso a la vista

PATENT
REEL: 015403 FRAME: 0643

07/037

210

PATENT ASSIGNMENT

WHEREAS, the undersigned:

Rajendra K. Krishnaswamy, a citizen of the United States of America, residing at 324 N. Park Hill Loop, City of Bartlesville, and State of Oklahoma, and

Qing Yang, a citizen of China, residing at 2917 Montrose Drive, City of Bartlesville, and State of Oklahoma

(hereinafter collectively referred to as "Assignors") have invented certain inventions and improvements disclosed in an application for Letters Patent entitled **HDPE Resins for Use in Pressure Pipe and Related Applications**, which application is about to be filed in the United States Patent and Trademark Office and was executed as follows:

by **Rajendra K. Krishnaswamy** on 4/30/2004;

by **Qing Yang** on 4/30/2004;

WHEREAS, **Chevron Phillips Chemical Company**, a Corporation of the State of Texas, having its principal place of business at 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, Texas 77380, is desirous of acquiring an interest in the same;

NOW, THEREFORE, for and in consideration of good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which is hereby acknowledged, Assignors, by these presents do sell, assign and transfer unto **Chevron Phillips Chemical Company**, the full, exclusive and entire right, title and interest: (i) in and to all inventions and improvements disclosed and described in said application, (ii) in and to said application, (iii) in and to any divisional, continuation, and continuation-in-part applications describing in whole or in part the said inventions and improvements, preparatory to obtaining Patents of the United States therefor, (iv) in and to any reissues of the aforementioned, (v) in and to any provisional patent applications filed in the United States describing in whole or in part the said inventions and improvements, from which priority may be claimed under Title 35 of the United States Code, and (vi) in and to the right to claim any applicable foreign and domestic priority rights arising from any of the aforementioned patent applications; and Assignors do hereby request the Commissioner of Patents to issue any and all Patents of the United States resulting from said application, or from a division, continuation, continuation-in-part, or reissue thereof, to **Chevron Phillips Chemical Company** as Assignee, for its interest and for the sole use and behoof of **Chevron Phillips Chemical Company** and its assigns and legal representatives;

NELSON FLOREZ CONDE NOTARIO TREINTA Y SIETE DE BOGOTA
31 ENE 2007

211

For the same consideration, Assignors by these presence do sell, assign and transfer to **Chevron Phillips Chemical Company** the full, exclusive and entire right, title and interest in and to any foreign application or applications corresponding to said application, in whole or in part, in countries other than the United States, in and to any Patents and similar protective rights granted on said foreign application, and in and to the right to claim any applicable priority rights arising from or required for said foreign application under the terms of any applicable conventions, treaties, statutes, or regulations; said foreign applications to be filed and issued in the name of **Chevron Phillips Chemical Company** and or its respective designees, insofar as permitted by applicable law;

AND, for the same consideration, Assignors do hereby agree to sign all lawful papers, execute all divisional, continuation, continuation-in-part, reissue and other applications, make all assignments and rightful oaths, and generally do everything possible to aid **Chevron Phillips Chemical Company** its successors, assigns, and nominees, to obtain and enforce proper protection for all said inventions and improvements in all countries throughout the world.

Rajendra Kumar K.

Rajendra K. Krishnaswamy

Qing Yang

STATE OF OKLAHOMA

COUNTY OF Washington

Before me, a Notary Public in and for the County and State aforesaid, on this 30 day of April, 2004, personally appeared ***Rajendra K. Krishnaswamy***, known to me to be the same person whose name is subscribed to the foregoing Assignment, who being duly sworn acknowledged that he signed, sealed and delivered the said Assignment as his free and voluntary act for the uses and purposes therein set forth.

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and Notarial Seal.

NELSON FLOREZ GOMEZ NOTARIO TREINTA Y SEIS DE BOGOTA ENCARGADO 31 ENE 2005

(SEAL)

CHRIS KEYES NOTARY PUBLIC Comm. Exp. 4-3-2004 STATE OF OKLAHOMA WASHINGTON COUNTY

Chris Keyes
NOTARY PUBLIC

My Commission Expires: 8-3-2004

STATE OF OKLAHOMA

COUNTY OF Washington

Before me, a Notary Public in and for the County and State aforesaid, on this 30 day of April, 2004, personally appeared ***Qing Yang***, known to me to be the same person whose name is subscribed to the foregoing Assignment, who being duly sworn acknowledged that he signed, sealed and delivered the said Assignment as his free and voluntary act for the uses and purposes therein set forth.

IN WITNESS WHEREOF, I have hereunto set my hand and Notarial Seal.

Chris Keyes
NOTARY PUBLIC

(SEAL)

My Commission Expires: 8-3-2004

CHRIS KEYES NOTARY PUBLIC Comm Exp 8-3-2004 STATE OF OKLAHOMA WASHINGTON COUNTY

NELSON FLOREZ GONZ... NOTARIO TREINTA Y SEIS ... ENCARGADO ... 31 ENE 200...

El Suscrito Notario Treinta y Seis del Circulo. Encargado Hace constar que está fotocopia coincide en su contenido con un documento igual que original ha tenido a la vista (Art. 74 Decreto 960 de 1970)

RECORDED: 11/23/2004

PATENT
REEL: 015403 FRAME: 0646

TRADUCCION OFICIAL No. 07/131.
JUAN MARIA DIEZ ARIZA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

REPUBLICA DE COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

~~214~~
213

Folio ~~213~~

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
RODRIGUEZ DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP.

REFERENCIA	Radicación No.	06 110251
	Solicitud internacional	PCT/US2005/014877
	Fecha inicio fase nacional	30/11/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	4188
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC, 09 OCT. 2007

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

adpa10

215

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 06-110251- -00003-0000
Fecha: 2008-04-18 15:50:20 Dep: 2020 NUECREACIONE
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 538 PETICION Folios: 2

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

214

SEÑORES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
E.S.D.

REF: EXPEDIENTE No. 06110251
SOLICITANTE: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

ASUNTO: SOLICITUD ESTUDIO DE FONDO

DILIA RODRÍGUEZ D´ALEMAN, en mi condición de apoderada de la Sociedad solicitante, por el presente escrito atentamente solicito a Usted que habiéndose surtido la publicación de la presente solicitud, en la Gaceta de la Propiedad Industrial No.583 de fecha 18 de Diciembre de 2007 se proceda con el estudio de Fondo.

Para tal fin me permito anexar la tasa correspondiente.

Agradezco continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,

DILIA RODRÍGUEZ D´ALEMAN
C.C. 41.654.882 Bogotá

p-853

~~216~~
215
215
215

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 06-110251--00003-0000
Dep: 2020 NUECREACIONE
Eve. 378 FASENACIONALI
Folios: 2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 26,872
FECHA : ABRIL 3 DE 2008

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	686700	03/04/2008	35,124,000.00

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

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	85 EXAMEN DE PATENTABILIDAD DE INVEN	420,000.00
		TOTAL : $	420,000.00

CUATROCIENTOS VEINTE MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

P853

~~214~~
216
216

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

RADICACIÓN EXPEDIENTE No. 06-110251

EL EXTRACTO DE LA PRESENTE SOLICITUD DE **PATENTE DE INVENCIÓN**

FUE PUBLICADO EN LA GACETA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL No **583** DE

FECHA **18 DE DICIEMBRE DE 2007** EL TÉRMINO HÁBIL SEÑALADO POR LA

LEY EXPIRA EL **14 DE MARZO DE 2008**

NOTA: Dentro del plazo de los seis (6) meses siguientes a partir de la fecha de publicación en la gaceta de Propiedad Industrial, deberá solicitar y cancelar el examen de patentabilidad so pena de que la solicitud caiga en abandono, de acuerdo con lo establecido en el Artículo 44 de la Decisión 486/2000.

SE PRESENTARON OPOSICIONES POR PARTE DE TERCEROS.

SI _____ NO ____X____

218 217
217

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C., 2010-03-12

Abogada
DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN
(Apoderada)
Solicitante: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

ASUNTO	Radicación	06-110251
	Trámite	011
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio	
	Folios	007 4001

Patente de Invención ■ Patente de Modelo de Utilidad ☐
Vía Nacional ☐
Vía PCT (fase nacional) ■ Cap.I ■ Cap. II ☐

No. de solicitud internacional PCT/EP02/11088
Fecha de presentación internacional 2002-10-02

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción: folios 74 a 155 (como se radicó inicialmente)
Reivindicaciones: 1 a 27, folios 156 a 162 y 35-36, folio 165 (como se radicó inicialmente)
Dibujos: folios 166 a 170
Prioridad: US 10/835,755 de 2004-04-30

2. Objeto de la invención

Título de la solicitud: Resinas HDPE para uso en tubo de presión y aplicaciones relacionadas

El objeto de la presente solicitud de patente de invención consiste en: una composición que comprende: a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un Mw/Mn menor que o igual a 3,5, un perfil (SCB) de ramificación de cadena corta sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o copolímero caracterizado por un Mw de 15 a 75 kg/mol.

3. De la solicitud de Patente

Reivindicaciones *(artículo 30 D 486)*
Las reivindicaciones deben ser claras por sí mismas, por lo tanto deben darse los significados de las siglas Mw, Mn, SCB, PENT, η_0, etc. Así mismo, en la reivindicación 9

puede leerse que el comonómero de mono-1-olefina tiene de 3 a 12ª átomos de carbono. No es claro qué significa el símbolo "12ª".
Los símbolos "cc" y "sec" no pertenecen al Sistema Internacional de Unidades

4. Determinación del Estado de la Técnica

La fecha tomada en cuenta para determinar el estado de la técnica es 2004-04-30, la cual corresponde a la fecha de la prioridad reivindicada.

Tomando en cuenta la fecha para determinar el estado de la técnica se realizó una búsqueda en las bases de datos disponibles para esta Superintendencia de acuerdo con el objeto de la solicitud y se encontraron los siguientes documentos:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US2004/0054088	Multimodal polyolefin pipe	2004-03-18
D2	US 4,547,551	Ethylene polymer blends and process for forming film	1985-10-15
D3	US 4,438,238	Low density copolymer composition of two ethylene-α-olefin copolymers	1984-03-20
D4	US 6,632,680	Measurement of short chain branching in olefin copolymers using chemometric analysis	2003-10-14

5. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

Novedad (artículo 16 D486)
D1 divulga la composición PS-10775 y PS-10764 que comprenden un componente de peso molecular alto de un copolímero de etileno, el cual tiene una relación Mw/Mn y un perfil de ramificación que coinciden con los reivindicado por la solicitante, y que también comprenden un componente de bajo peso molecular de polímero de etileno con un peso molecular que se encuentra dentro de lo reivindicado por la solicitante.. Por lo tanto, D1 afecta la novedad del objeto reivindicado.

Nivel inventivo *(artículo18 D486)*
D2 divulga una mezcla de polímero de etileno compuesta de 40 a 70% en peso de un copolímero de alto peso molecular de etileno-mono-1-olefina y de 60-30% en peso de un homopolímero de bajo peso molecular de etileno. Se divulga cualitativamente que el polímero de alto peso molecular tiene un perfil de ramificación bajo. D3 también divulga mezclas poliméricas con un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular. En D3 se anota que las ramas cortas de la cadena se controlan por el tipo de a-olefina empleado en la polimerización y la distribución de las ramificaciones se ve afectada por el catalizador de metal de transición usado en la polimerización, por el tipo de polimerización y la temperatura de polimerización. Por lo tanto, a partir de las enseñanzas de D2 y D3 un técnico medianamente versado en la materia habría derivado de manera evidente el objeto reivindicado en la solicitud.
Los resultados de las pruebas mecánicas son inherentes a la composición de las mezclas.

Por otra parte, en D4 se divulga que la información sobre el grado de ramificación de cadena corta ("SCB") de un polímero de olefina, expresado como una función de la distribución de peso molecular ("MWD") del copolímero, es útil para optimizar diversas propiedades del copolímero de olefina. La ramificación de cadena corta del copolímero como una función de su distribución de peso molecular afecta tales propiedades como la densidad y la resistencia a la tensión de ruptura de los copolímeros. Es decir, con la

información de SCB pueden optimizarse las propiedades del copolímero modificando el proceso de copolimerización. Por lo tanto, a partir de las enseñanzas de D2 y D4, un técnico medianamente versado en la materia habría derivado de manera evidente el objeto reivindicado en la solicitud estudiada.

6. Conclusión:

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

N°	Documento N°	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US2004/0054088	1 a 27	Novedad
D2	US 4,547,551	1 a 27	Nivel inventivo
D3	US 4,438,238	1 a 27	Nivel inventivo
D4	US 6,632,680	1 a 27	Nivel inventivo

7. Notificación

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de 60 días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

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 N° 10 de 2001.

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Directora Nuevas Creaciones (C)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 19 MAR. 2010

CONCEPTO TÉCNICO No. 1113	EXAMINADOR TÉCNICO Código No. 202043

US 20040054088A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2004/0054088 A1**

Kazakov et al. (43) **Pub. Date: Mar. 18, 2004**

(54) **MULTIMODAL POLYOLEFIN PIPE**

(75) Inventors: **Alexei Kazakov**, Calgary (CA); **Stephen John Brown**, Calgary (CA); **Christopher John Brooke Dobbin**, Calgary (CA); **Stanley Allan Grabow**, Calgary (CA)

Correspondence Address:
Kenneth H. Johnson
P.O. Box 630708
Houston, TX 77263 (US)

(73) Assignee: **NOVA CHEMICALS (INTERNATIONATIONAL) S.A.**

(21) Appl. No.: **10/644,430**

(22) Filed: **Aug. 20, 2003**

Related U.S. Application Data

(62) Division of application No. 10/088,327, filed on Mar. 13, 2002, now Pat. No. 6,642,313.

(30) **Foreign Application Priority Data**

Oct. 7, 1999 (CA) 2285723
Oct. 7, 1999 (CA) ..... CA))/001979

Publication Classification

(51) **Int. Cl.**[7] **C08L 23/00**; C08L 23/04
(52) **U.S. Cl.** **525/240**

(57) **ABSTRACT**

A solution polymerization process in a series or parallel of two or more reactors at different temperatures is used to prepare a multimodal polyolefin resin of narrow molecular weight distribution. This resin is used to manufacture melt extruded pipe that has an improved performance at elevated temperatures and an improved hydrostatic design.

United States Patent [19]

Bailey et al.

[11] **Patent Number: 4,547,551**

[45] **Date of Patent: Oct. 15, 1985**

[54] **ETHYLENE POLYMER BLENDS AND PROCESS FOR FORMING FILM**

[75] Inventors: **Fay W. Bailey; William M. Whitte,** both of Bartlesville, Okla.

[73] Assignee: **Phillips Petroleum Company,** Bartlesville, Okla.

[21] Appl. No.: **624,315**

[22] Filed: **Jun. 25, 1984**

Related U.S. Application Data

[62] Division of Ser. No. 391,056, Jun. 22, 1982, Pat. No. 4,461,873.

[51] **Int. Cl.**[4] **C08L 23/18;** C08L 23/06

[52] **U.S. Cl.** **525/240;** 264/564; 264/171

[58] **Field of Search** 525/240; 264/564

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,868,762	1/1959	Oakes	525/240
3,179,720	4/1965	Hillmer	525/240
3,183,283	5/1965	Reding	525/240
4,230,831	10/1980	Sakurai et al.	525/240
4,336,352	6/1982	Sakurai et al.	525/240

Primary Examiner—Carman J. Seccuro
Attorney, Agent, or Firm—John R. Casperson

[57] **ABSTRACT**

Ethylene polymer blends of a high molecular weight ethylene polymer, preferably an ethylene-mono-1-olefin copolymer, and a low molecular weight ethylene polymer preferably an ethylene homopolymer, both preferably with narrow molecular weight distribution and low levels of long chain branching exhibit excellent film properties and good environmental stress crack behavior superior to that expected for polyethylene of comparable density and melt flow. These resins are useful for the manufacture of film or in blow molding techniques, the production of pipes and wire coating.

11 Claims, No Drawings

United States Patent [19]

Fukushima et al.

[11] **4,438,238**

[45] **Mar. 20, 1984**

[54] **LOW DENSITY COPOLYMER COMPOSITION OF TWO ETHYLENE-α-OLEFIN COPOLYMERS**

[75] Inventors: **Nobuo Fukushima**, Ootsu; **Shuji Kitamura**, Ibaraki; **Kiyohiko Nakae**, Nishinomiya; **Tadatoshi Ogawa**, Takatsuki; **Kozo Kotani**; **Hidekazu Hosono**, both of Toyonaka, all of Japan

[73] Assignee: **Sumitomo Chemical Company, Limited**, Osaka, Japan

[21] Appl. No.: **342,428**

[22] Filed: **Jan. 25, 1982**

[30] **Foreign Application Priority Data**

Jan. 30, 1981	[JP]	Japan	56-14038
Jan. 30, 1981	[JP]	Japan	56-14039
Jan. 30, 1981	[JP]	Japan	56-14040
Jan. 30, 1981	[JP]	Japan	56-14041
Jan. 30, 1981	[JP]	Japan	56-14042
Jan. 30, 1981	[JP]	Japan	56-14043
Jan. 30, 1981	[JP]	Japan	56-14044

[51] **Int. Cl.**[3] **C08F 297/08**; C08L 23/06; C08L 23/08

[52] **U.S. Cl.** ..... **525/240**; 502/152; 264/176 R; 428/218; 428/220; 523/53; 525/247; 526/79; 526/346; 526/348.2; 526/348.4; 526/348.5; 526/348.6; 528/482

[58] **Field of Search** 525/240

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,914,342	10/1975	Mitchell	525/240
4,307,209	12/1981	Morita et al.	525/240
4,330,639	5/1982	Matsuura et al.	525/240
4,335,224	6/1982	Matsuura et al.	525/240

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

22376A2	1/1981	European Pat. Off. .
54-100444	8/1979	Japan .
54-100445	8/1979	Japan .

Primary Examiner—Stanford M. Levin
Attorney, Agent, or Firm—Stevens, Davis, Miller & Mosher

[57] **ABSTRACT**

An ethylene-α-olefin copolymer composition comprising two ethylene-α-olefin copolymers which are different in density, intrinsic viscosity and the number of short chain branching per 1000 carbon atoms. Extrusion processed materials, injection molded materials and films obtained from said composition are excellent in strength.

23 Claims, 9 Drawing Figures

223
224
223

US006632680B1

(12) **United States Patent**
DesLauriers et al.

(10) **Patent No.: US 6,632,680 B1**
(45) **Date of Patent: Oct. 14, 2003**

(54) **MEASUREMENT OF SHORT CHAIN BRANCHING IN OLEFIN COPOLYMERS USING CHEMOMETRIC ANALYSIS**

(76) Inventors: **Paul J. DesLauriers**, 1031 Kings Cir., Bartlesville, OK (US) 74006; **David C. Rohlfing**, 1208 Melmart, Bartlesville, OK (US) 74006; **Alan D. Eastman**, 550 SE. 16th St., Bartlesville, OK (US) 74003; **Eric T. Hsieh**, 401161 W. 2460 Dr., Bartlesville, OK (US) 74006

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **09/667,657**

(22) Filed: **Sep. 22, 2000**

(51) **Int. Cl.**[7] **G01N 33/44**
(52) **U.S. Cl.** **436/85**; 436/164; 436/171
(58) **Field of Search** 436/85, 161, 164, 436/121; 422/55, 59, 70, 82.05, 82.01; 356/300, 301; 250/339.08, 339.12; 702/28

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,460,750	A *	7/1984	Thiersault et al.	525/333.8
5,039,614	A	8/1991	Dekmezian et al.	436/43
5,071,913	A *	12/1991	Powers et al.	525/87
5,151,474	A	9/1992	Lange et al.	526/60
5,675,253	A *	10/1997	Smith et al.	324/306
5,700,895	A	12/1997	Kanda et al.	526/348
6,072,576	A *	6/2000	McDonald et al.	356/300

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

JP 11060711 * 3/1999

OTHER PUBLICATIONS

http://pep.sric.sri.com/Public/Reports/Phase_95/RP019F.html "Process Economics Program Report 19".*
http://wwwchem.csustan.edu/Tutorials/INFRARED.HTL "Interpretation of Infrared Spectra".*
Baum et al. "Tests on fully synthetic hydrocarbon waxes", Chem. Spec. Mfr. Ass., Proc. Mid–Year Meet. (1971), 57, 160–4.*
Stark "Near–infrared spectroscopy: the new FT frontier –spectroscopic and chemometric considerations", Proc. SPIE–Int. Soc. Opt. Eng. (1992), 1575(Int. Conf.Fourier Transform Spectrosc., 8th, 1991), 70–86.*
Parker et al. "Vibrational Absorption Intensities in Chemical Analysis, Part 9. The Near–Infrared Spectra of Methyl Branched Alkanes", J. Phys. Chem. A (1997), 101(50), 9618–9631.*
"Characterization of Short Chain Branching in Polyethylene Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy" (Blitz, J. P. and McFaddin, D. C., J. Appl. Polym. Sci., 51, pp. 13–20, 1994).

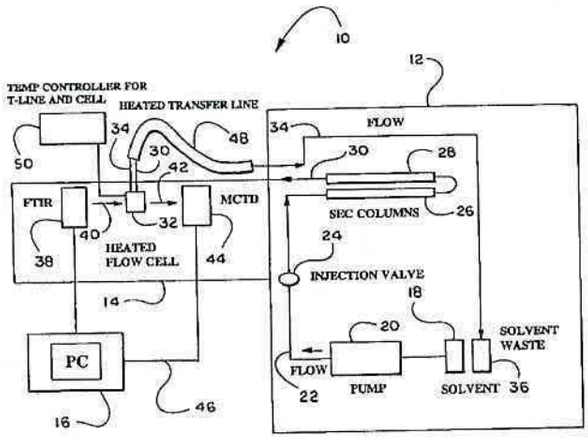
* cited by examiner

Primary Examiner—Jill Warden
Assistant Examiner—Yelena Gakh
(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Kilpatrick Stockton LP

(57) **ABSTRACT**

A method of determining the proportion of short-chain branching in an olefin copolymer process stream is disclosed. The short-chain branching may also be determined as a function of molecular weight in a sample having a range of molecular weights. In the method, at least two olefin copolymer training samples are provided. The respective samples have different, known proportions of short-chain branching. The infrared (e.g. FT-IR) absorbance spectra of the training samples in a wavenumber range are obtained. Calibration information is determined from the training samples by chemometrically correlating the differences in the infrared absorbance spectra of the training samples to the differences in the degree of short-chain branching in the training samples. This step generates calibration information that allows the degree of short-chain branching in a sample to be determined once its infrared absorbance spectrum is obtained. A method for determining the statistical error in the measurement of short-chain branching in an olefin polymer sample as a function of its molecular weight distribution is also disclosed.

35 Claims, 6 Drawing Sheets



225
224

Clarke, M
COLO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 06-110251- -00005-0000
Fecha: 2010-06-16 14:50:58 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 6

1

P-853

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

Re: Expediente No. **06.110.251**
Solicitud de patente a nombre de **CHEVRON PHILIPS CHEMICAL COMPANY, LP**

Yo, DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **CHEVRON PHILIPS CHEMICAL COMPANY, LP**, domiciliada en Texas, Estados Unidos, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. 4001 notificado por fijación en lista el 19 de marzo de 2010, relacionado con el concepto técnico de fondo No. 1113, me permito manifestar:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial un nuevo capítulo reivindicatorio el cual comprende 1 a 36 reivindicaciones y reemplaza completamente el capitulo anterior. Las reivindicaciones se corrigen para subsanar las objeciones presentadas a la claridad de la solicitud en estudio.

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

2. Claridad de la solicitud

El examinador objeta la claridad de la solicitud, argumentando que las siglas empleadas en varias reivindicaciones deben ser aclaradas. Al respecto, el solicitante quisiera anotar que las siglas que aparecen en el capítulo reivindicatorio son ampliamente utilizadas en el campo técnico de los polímeros, basta con leer la literatura básica para encontrar si significado. Para el técnico con habilidad ordinaria en la materia, tales siglas son bien conocidas y no requiere mayor claridad al respecto.

La Decisión 486 exige que la solicitud sea clara para el técnico con habilidad ordinaria en la materia, las siglas son bien conocidas y ampliamente utilizadas en el campo técnico correspondiente por lo que el solicitante no considera necesario

ofrecer una definición adicional dentro del capítulo reivindicatorio.

Por otro lado, el examinador objeta las siglas "cc" y "sec" por no pertenecer al sistema internacional de unidades. Con el fin de superar esta objeción, el solicitante corrige el capítulo reivindicatorio para modificar estas siglas.

3. Novedad

El examinador objeta la novedad de la solicitud, argumentando que la anterioridad US2004/0054088 (en adelante D1) ya anticipaba las características principales de la invención, particularmente la relación Mw/Mn y el perfil de ramificación. Al respecto, el solicitante quisiera anotar que como se puede apreciar en la reivindicación 1, el número de ramificaciones por cada 1000 átomos de carbono en la estructura es mayor, ya que la anterioridad D1 establece un rango que va hasta 4.4, en tanto que la presente solicitud comienza en 4 y va hasta 8, preferiblemente 6.

Puesto que la novedad solo se ve afectada cuando **todas y cada una** de las características de la invención se encuentran mencionadas en el estado del arte, el hecho que la presente solicitud contenga más ramificaciones por cadena es una característica novedosa que la diferencia de lo enseñado por la anterioridad D1.

4. Nivel Inventivo

El examinador objeta la altura inventiva de la presente solicitud a la luz de lo divulgado por las anterioridades D2 a D4. Al respecto, el solicitante quisiera hacer los siguientes comentarios.

En primer lugar, la anterioridad D2 se relaciona con mezclas de polímeros para procesos de formación de películas, en tanto que la presente solicitud se relaciona con materiales compuestos para formación de tuberías para presión y otras aplicaciones de alta resistencia. Para el técnico con habilidad ordinaria en la materia, es claro que existe un diferencia muy grande entre las dos. Para el técnico sería evidente que, si bien se emplean cantidades similares de los componentes de la mezcla, las propiedades mecánicas de los polímeros de D2 no son en nada parecidas a las de los polímeros de la solicitud en estudio.

El técnico con habilidad ordinaria en la materia habría notado el efecto sorprendente que se logra al controlar el número de ramificaciones en la cadena de acuerdo con la presente solicitud. Mezclas de polímeros que tenían una finalidad, como la formación de películas de D2, ahora puede emplearse en las mismas proporciones pero para aplicaciones que requieren mucha mayor durabilidad que las películas de D1. Este cambie en las propiedades mecánicas de

la mezcla se logra controlando el número de ramificaciones presente en la cadena, algo wue no es anticipado ni establecido por la anterioridad D2 y representa, claramente, un aporte significativo al estado de la técnica.

La anterioridad D3 enseña composiciones de copolímeros de etileno para diferentes aplicaciones, pero dicha anterioridad no se enfoca en el efecto que representa el hecho que la proporción de Mw/Mn sea menor o igual a 3,5. Por último, la anterioridad D4 se refiere a un método para determinar el SCB, no es claro exactamente de que manera el método para determinar el SCB de un polímero afecta la altura inventiva de la presente solicitud, donde no se hace ninguna reclamación relacionada con dicho método.

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

En consecuencia, solicitamos a ese despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional. De igual forma, si el examinador considera que subsisten razones para objetar la presente invención ruego expedir otro examen de fondo con los debidos motivos y razones que sustenten su objeción con el fin de que mi mandante tenga la posibilidad de exponer sus argumentos con base en la interpretación de los artículos 45 de la Decisión 486 -el cual otorga la facultad al examinador para emitir los exámenes de fondo-, 35 y 59 del Código Contencioso Administrativo que señala que: *"habiéndose dado oportunidad a los interesados para expresar sus opiniones, y con base en las pruebas e informes disponibles, se tomará la decisión que será motivada al menos en forma sumaria si afecta a particulares"* y *"(..) deberá proferirse la decisión definitiva. Esta se motivará en sus aspectos de hecho y de derecho, y en los de conveniencia si es el caso"*, respectivamente (el subrayado es nuestro).

Señor Superintendente,

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
CC. 41.654.882 de Bogotá, TP 20824

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
   a) Un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, un perfil (SCB) de ramificación de cadena corta sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y
   b) Un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o copolímero caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

2. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza adicionalmente por un rango de peso molecular M_w de 250 a 1000 kg/mol.

3. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza adicionalmente por un rango de peso molecular M_w de 275 a 800 kg/mol.

4. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza adicionalmente por un rango de peso molecular M_w de 300 a 600 kg/mol.

5. La composición de la Reivindicación 1, en donde el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 de átomos de carbono de la estructura es de 5 a 7.

6. La composición de la Reivindicación 1, en donde el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de la estructura es 6.

7. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición comprende de 45 a 75 partes por peso del componente de alto peso molecular y de 55 a 25 partes por peso del componente de bajo peso molecular.

8. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición comprende de 50 a 60 partes por peso del componente de alto peso molecular y de 50 a 40 partes por peso del componente de bajo peso molecular.

9. La composición de la Reivindicación 1, en donde el componente de alto peso molecular comprende un copolímero de etileno y un comonómero de mono-1-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono.

10. La composición de la Reivindicación 1, en donde copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza adicionalmente por un M_z/M_w menor que o igual a 2.5.

11. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza por un número de ramificaciones de cadena corta (SCB)por 1000 átomos de carbono de la estructura de 5 a 7, en una rango de peso molecular M_w de 300 a 600 kg/mol.

12. La composición de la Reivindicación 1, en donde el homopolímero de etileno o copolímero del componente de bajo peso molecular se caracteriza por un M_w de 25 a 60 kg/mol.

13. La composición de la Reivindicación 1, en donde el homopolímero de etileno o copolímero del componente de bajo peso molecular se caracteriza por un M_w de 30 a 50 kg/mol.

14. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición se caracteriza adicionalmente por bajos niveles de ramificaciones largas significativas reológicamente.

15. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición se caracteriza por un M_w/M_n menor que o igual a 30, y un M_z/M_w menor que o igual a 10.

16. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición se caracteriza por un M_w/M_n menor que o igual a 18, y un M_z/M_w menor que o igual a 5.

17. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por una tenacidad de impacto a temperatura ambiente Charpy mayor que 1.5 J, y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cm^3.

18. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por una tenacidad de impacto a temperatura ambiente Charpy mayor que 2 J, y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cm^3.

19. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 1000 horas.

20. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 3000 horas.

21. La composición de la reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 5000 horas.

22. La composición de la reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPE mayor que o igual a 6000 horas.

23. La composición de la reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 6000 horas y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cm^3.

24. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por una tenacidad de impacto Charpy mayor que 2 J, y un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 6000.

25. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un η_0 menor que o igual a 1.5×10^5 Pa-s.

26. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un η_0 menor que o igual a 1×10^5 Pa-s.

27. Un artículo que comprende la composición de una cualquiera de las Reivindicaciones 1-26.

35. El método de la Reivindicación 34 en donde los reactores duales se abren en series.

36. El método de la Reivindicación 34 en donde los reactores duales se operan en paralelo.

~~231~~
230

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C., 2011-04-14

Abogada
DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN
Solicitante: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

ASUNTO

Radicación	06-110251
Trámite	011
Evento	378
Actuación	430
Oficio	
Folios	005

09298

Patente de Invención ■ Patente de Modelo de Utilidad ☐
Vía Nacional ☐
Vía PCT (fase nacional) ■ Cap.I ■ Cap. II ☐

No. de solicitud internacional PCT/EP02/11088
Fecha de presentación internacional 2002-10-02

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción: folios 74 a 155 (como se radicó inicialmente)
Reivindicaciones: 1 a 27, folios 156 a 162 y 35-36, folio 165 (como se radicó inicialmente)
Reivindicaciones 1 a 27 y 35 a 36 dolios 229 a 230, modificadas mediante oficio de 2010-06-16
Dibujos: folios 166 a 170
Prioridad: US 10/835,755 de 2004-04-30

2. Objeto de la invención

Título de la solicitud: Resinas HDPE para uso en tubo de presión y aplicaciones relacionadas

El objeto de la presente solicitud de patente de invención consiste en: una composición que comprende: a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un Mw/Mn menor que o igual a 3,5, un perfil (SCB) de ramificación de cadena corta sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o copolímero caracterizado por un Mw de 15 a 75 kg/mol.

3. De la solicitud de Patente

Reivindicaciones *(artículo 30 D 486)*
Las reivindicaciones deben ser claras por sí mismas, por lo tanto deben darse los significados de las siglas allí empleadas que, aún si la solicitante piensa que cualquier

técnico medianamente versado en la materia las entiende, dichas siglas pueden variar dependiendo de la fuente bibliográfica, de los diferentes autores y, sobre todo, en el tiempo. Por lo tanto, se requiere una vez más a la solicitante para que efectúe las aclaraciones solicitadas directamente en el capítulo reivindicatorio. De acuerdo con el artículo 45 de la decisión 486, "si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente".

El objeto de las reivindicaciones 35 y 36 debe tratarse de una equivocación porque se refieren a materia que no tiene nada que ver con la solicitud y se refieren a una inexistente reivindicación 34.

4. Determinación del Estado de la Técnica

La fecha tomada en cuenta para determinar el estado de la técnica es 2004-04-30, la cual corresponde a la fecha de la prioridad reivindicada.

Tomando en cuenta la fecha para determinar el estado de la técnica se realizó una búsqueda en las bases de datos disponibles para esta Superintendencia de acuerdo con el objeto de la solicitud y se encontraron los siguientes documentos:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US2004/0054088	Multimodal polyolefin pipe	2004-03-18
D2	US 4,547,551	Ethylene polymer blends and process for forming film	1985-10-15
D3	US 4,438,238	Low density copolymer composition of two ethylene-α-olefin copolymers	1984-03-20
D4	US 6,632,680	Measurement of short chain branching in olefin copolymers using chemometric analysis	2003-10-14

D1 divulga una composición polimérica que comprende hasta 50% de un componente de peso molecular alto (250,000) de un copolímero de etileno, el cual tiene una relación Mw/Mn de 3,5, un perfil de ramificación de hasta 4,4 cadenas cortas por 1000 átomos de carbono en el esqueleto polimérico y también comprende hasta 95% de un componente de bajo peso molecular de polímero de etileno con un peso molecular mayor a 25000 y un contenido de ramificación de cadena corta de hasta 6,1 cadenas cortas por 1000 átomos de carbono en el esqueleto polimérico. Véase página 1, párrafos 0007 0008.

D2 divulga una mezcla de polímero de etileno compuesta de 40 a 70% en peso de un copolímero de alto peso molecular de etileno-mono-1-olefina y de 60-30% en peso de un homopolímero de bajo peso molecular de etileno. Se divulga cualitativamente que ambos polímeros tienen una distribución estrecha de peso molecular y niveles bajos de ramificación de cadenas largas. Véanse reivindicaciones en la columna 28 de D2.

D3 también divulga mezclas poliméricas con un componente de alto peso molecular (de 10 a 70% en peso) y un componente de bajo peso molecular (90 a 30% en peso). El primero iene un SCB de 7 a 40 y Mw/Mn de 2 a 10. El segundo tiene un SCB de 5 a 35 y Mw/Mn de 2 a 10. En D3 se anota que las ramas cortas de la cadena se controlan por el tipo de α-olefina empleado en la polimerización y la distribución de las ramificaciones se ve afectada por el catalizador de metal de transición usado en la polimerización, por el tipo de polimerización y la temperatura de polimerización. Véanse reivindicaciones en la columna 62 de D3.

D4 divulga que la información sobre el grado de ramificación de cadena corta ("SCB") de un polímero de olefina, expresado como una función de la distribución de peso molecular ("MWD") del copolímero, es útil para optimizar diversas propiedades del copolímero de olefina. Véase el resumen en la portada.

5. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

Novedad (artículo 16 D486)

Objeto de la solicitud	D1
una composición que comprende: a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un Mw/Mn menor que o igual a 3,5, un (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y	composición polimérica que comprende un componente de peso molecular alto de un copolímero de etileno, que tiene una relación Mw/Mn de 3,5, un SCB de hasta 4,4 cadenas cortas por 1000 átomos de carbono en el esqueleto polimérico y
b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o copolímero caracterizado por un Mw de 15 a 75 kg/mol.	un componente de bajo peso molecular de polímero de etileno con un peso molecular mayor a 25000 (25 kg/mol)

Del cuadro anterior es posible ver que ambos objetos coinciden. El objeto de la solicitud se caracteriza por parámetros que están dentro de ciertos rangos y el objeto de la solicitud por los mismos parámetros que tienen valores que caen dentro de los rangos del objeto de la solicitud. Es decir, el objeto de D1 es una modalidad específica concreta de lo reivindicado en la solicitud estudiada. Por lo tanto, D1 afecta la novedad del objeto reivindicado.

Objeto de la solicitud	D3
una composición que comprende: a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un Mw/Mn menor que o igual a 3,5, un (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y	Composiciones poliméricas con un componente de alto peso molecular (de 10 a 70% en peso). Tiene Mw/Mn de 2 a 10 y un SCB de 7 a 40.
b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o copolímero caracterizado por un Mw de 15 a 75 kg/mol.	y un componente de bajo peso molecular (90 a 30% en peso), que tiene de 6,6 a 61,17 kg/mol

Del cuadro anterior es posible observar que las composiciones de D3 también coinciden plenamente con el objeto reivindicado y, por lo tanto, D3 también afecta la novedad del objeto reivindicado

Nivel inventivo *(artículo18 D486)*
Véase el siguiente cuadro

Objeto de la solicitud	D2	D4
una composición que comprende: a) un componente de alto peso molecular que	mezcla de polímero de etileno compuesta de 40 a 70% en peso de un copolímero de alto peso	La información sobre el grado de ramificación de cadena corta ("SCB") de un polímero de olefina,

comprende un copolímero de etileno caracterizado por un Mw/Mn menor que o igual a 3,5, un (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y	molecular de etileno-mono-1-olefina } y	expresado como una función de la distribución de peso molecular ("MWD") del copolímero, es útil para optimizar diversas propiedades del copolímero de olefina.
b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o copolímero caracterizado por un Mw de 15 a 75 kg/mol.	de 60-30% en peso de un homopolímero de bajo peso molecular de etileno. Se divulga cualitativamente que ambos polímeros tienen una distribución estrecha de peso molecular y niveles bajos de ramificación de cadenas largas	

Como puede verse del cuadro anterior, en D2 se divulgó específicamente una composición que tiene, al igual que en la solicitud, dos componentes: uno de alto peso molecular y otro de bajo peso molecular, ambos a base de olefinas. En D2 no se da cuantitativamente los valores de SCB ni de polidispersidad que caracterizan los componentes de la solicitud pero se afirma cualitativamente cuál es la tendencia para resolver el mismo problema técnico al que apunta la solicitud, mejorar las características físicas confeccionados a partir de dichas composiciones. Es así que en D4, de manera general se afirma que modificando los parámetros SCB y la polidispersidad de los componentes se logran optimizar las diversas propiedades del copolímero. Por lo tanto, en el estado de la técnica ya se había divulgado las enseñanzas necesarias para que un técnico versado en la materia pudiera mejorar las propiedades físicas de un polímero variando la SCB y la polidispersidad.

Los resultados de las pruebas mecánicas que caracterizan el objeto de la solicitud son inherentes a la composición de las mezclas e inevitablemente el técnico en la materia llegaría a los mismos habiendo derivado la composición del estado de la técnica, ya sea de D1 o de D3.

6. Argumentos de la solicitante

Afirma la solicitante que D1 no afecta la novedad de su invención porque en D1 el parámetro SCB es de hasta 4,4 mientras que en la solicitud es de 4 a 8. EL examinador se permite llamar la atención de la solicitante al hecho que el valor 4,4 se encuentra dentro del rango de 4 a 8 y por lo tanto la composición de D1 es una realización específica del objeto reivindicado en la solicitud en estudio.

Con respecto a D3 indica la solicitante que en este documento no se hace énfasis en que la proporción Mw/Mn sea menor o igual a 3,5. Como puede leerse en D3, en la columna 62, la proporción Mw/Mn es una característica principal de la composición polimérica allí divulgada y tiene un rango de valores de 2 a 10. Por lo tanto, ambos documentos coinciden.

Con respecto a D4 indica la solicitante que no es claro exactamente de qué manera el método para determinar el SCB de un polímero afecta la altura del objeto de su solicitud aunque ya había afirmado antes que "el técnico con habilidad ordinaria en la materia habría notado el efecto sorprendente que se logra al controlar el número de ramificaciones en la cadena de acuerdo con la presente solicitud". Precisamente en D4 lo que se había

divulgado era que al controlar el SCB de un polímero de olefina, expresado como una función de la distribución de peso molecular ("MWD") del copolímero, se pueden optimizar diversas propiedades del copolímero de olefina. Por lo tanto, tiene una relación directa lo divulgado en D4 con el objeto de la solicitud estudiada.
Con respecto a D2, afirma la solicitante que existe una diferencia muy grande entre el objeto de su solicitud y las enseñanzas de D2 y agrega que las propiedades mecánicas de los polímeros de D2 no se parecen a las de los polímeros de la solicitud. El examinador llama la atención de la solicitante sobre la enseñanza de D2 combinada con la de D4: una composición polimérica de dos componentes para los cuales se indica que ambos polímeros tienen una distribución estrecha de peso molecular y niveles bajos de ramificación de cadenas largas (D2) y un principio fundamental publicado en D4: que al controlar el SCB de un polímero de olefina, expresado como una función de la distribución de peso molecular del copolímero, se pueden optimizar diversas propiedades del copolímero de olefina. Con base en esto, así las propiedades físicas de los copolímeros de D2 no se parezcan a los de la solicitud, un técnico medianamente versado en la materia sabía que las propiedades pueden variar al controlar el SCB y la polidispersidad y habría derivado de manera evidente las composiciones co-poliméricas de la solicitud.

7. Conclusión:

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

N°	Documento N°	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US2004/0054088	1 a 27	Novedad y nivel inventivo
D2	US 4,547,551	1 a 27	Nivel inventivo
D3	US 4,438,238	1 a 27	Novedad y nivel inventivo
D4	US 6,632,680	1 a 27	Nivel inventivo

8. Notificación

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de 60 días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

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 N° 10 de 2001.

JOSÉ LUIS SALAZAR LÓPEZ
Director Nuevas Creaciones (C)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 09 JUN. 2011

CONCEPTO TÉCNICO No. 1347	EXAMINADOR TÉCNICO Código No. 202043

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 06-110251- -00007-0000
Fecha: 2011-08-26 16:29:29 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 7

235

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

4
256

P-853

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

Re: Expediente No. **06.110.251**
Solicitud de patente a nombre de **CHEVRON PHILIPS CHEMICAL COMPANY, LP**

Yo, DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **CHEVRON PHILIPS CHEMICAL COMPANY, LP**, domiciliada en Texas, Estados Unidos, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. 9298 notificado por fijación en lista el 9 de junio de 2010, relacionado con el concepto técnico de fondo No. 1347, me permito manifestar:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial un nuevo capítulo reivindicatorio el cual comprende 1 a 25 reivindicaciones y reemplaza completamente el capitulo anterior. Las reivindicaciones se corrigen para subsanar las objeciones presentadas a la claridad y la patentabilidad de la solicitud en estudio.

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

2. Claridad de la solicitud

El examinador objeta la claridad de la solicitud, argumentando que las siglas empleadas en varias reivindicaciones deben ser aclaradas. Al respecto, el solicitante quisiera anotar que la sigla SCB se encuentra siempre descrita como "ramificación de cadena corta". Por otro lado, el significado del valor PENT es el de una medida del crecimiento lento de fisuras establecido de acuerdo a la norma ASTM F1473, por lo que su significado no varía "*dependiendo de la fuente bibliográfica, de los diferentes autores y, sobre todo, en el tiempo*" como lo aclara el examinador.

2
~~257~~
236

3. Novedad

El examinador objeta la novedad de la solicitud, argumentando que la anterioridad US2004/0054088 (en adelante D19 y la anterioridad US 4.438.238 (en adelante D3) ya anticipaban las características principales de la invención, particularmente la relación Mw/Mn y el perfil de ramificación. De acurdo a los argumentos del examinador, los rangos de la anterioridad D1 caen dentro de lo reclamado en la reivindicación 1. Con el fin de subsanar esta objeción, el solicitante corrige la reivindicación 1, fusionándola con las reivindicaciones 7 y 9.

Además, el solicitante quisiera anotar que la anterioridad D1 establece claramente que la composición allí reclamada no comprende menos de 80% de etileno y no más de 20% en peso de una o más C3-10 alfa olefinas (ver párrafo [0006]) por lo que, a la luz de la nueva reivindicación 1, la presente solicitud es claramente novedosa por sobre D1.

Ahora bien, D3 por su parte no menciona cualquier composición polimérica sino específicamente copolímeros de etileno con α-olefinas, por lo que la reivindicación 1 como se presenta en el nuevo capítulo reivindicatorio adjunto es novedosa por sobre D3, ya que la anterioridad D3 no menciona un primer polímero pesado de las características del que se reclama en la reivindicación 1. Así mismo, el solicitante quisiera anotar que, como lo establece el Manual Andino de Patentes, una divulgación general no afecta la novedad de una particular (Ver página 60, numeral 9.1). Por lo tanto, la divulgación de D3 donde se fija la proporción M_w/M_n no afecta la presente solicitud, porque el rango reclamado en D3 va de 2 a 10 (general), en tanto que el de la presente solicitud es inferior 3.4 (particular).

En vista de los cambios efectuados al capítulo reivindicatorio y de los argumentos arriba presentados, la presente solicitud es claramente novedosa a la luz de D1 o D3.

4. Nivel Inventivo

El examinador objeta la altura inventiva de la presente solicitud a la luz de lo divulgado por las anterioridades D2 y D4, argumentando que D2 divulga específicamente una composición que tiene, al igual que la solicitud, dos componentes: uno de alto peso molecular y otro de bajo peso molecular, ambos a base de olefinas. D4, por su parte, enseña que modificando los parámetros SCB y la polidispersidad de los componentes se logran optimizar las diversas propiedades del copolímero. En vista de lo anterior, concluye el examinador, la materia objeto de la presente solicitud
Al respecto, el solicitante quisiera anotar que si bien los documentos D2 y D4 ya

2

3
238
237

anticipaban la combinación de polímeros y copolímeros de etileno con diferentes pesos moleculares y parámetros SCB, así como las bondades de variar dicho valores, nada en D1 – D4 anticipa de manera precisa la combinación de parámetros reclamada en la presente solicitud.

El arte previo citado por la oficina de patentes le ofrece al técnico con habilidad en la materia un sinfín de posibilidades y un número casi infinito de combinaciones para obtener un resultado deseado, pero de ninguna manera enseña o sugiere que la combinación particularmente reclamada por el solicitante ofrezca las propiedades mencionadas en el capítulo reivindicatorio adjunto.

Por otro lado, existe una diferencia muy grande entre enseñar qué variar los valores de SCB y polidispersidad mejora las propiedades del copolímero y establecer exactamente cuáles son los valores y que propiedades afectan. El examinador cita la anterioridad D4, col. 1, líneas 46 a 57 como evidencia de que el experto medio aprendería el efecto de variar los valores SCB. Aún así, en dicho aparte se establece que "*La ramificación de cadena corta del copolímero como una función de su distribución de peso molecular afecta propiedades tales como la densidad, materiales que se pueden extraer con solventes, y resistencia a las fracturas por tensión de los copolímeros de olefina*".

Como se puede observar, son muchas las propiedades que se ven afectadas por modificar el valor SCB y nada en la anterioridad D4 enseña o sugiere de qué forma la variación del valor SCB afecta una propiedad específica. En otras palabras, el técnico con habilidad en la materia no podría derivar de D4 las enseñanzas suficientes para concluir que los valores SCB y de polidispersidad reclamados en la presente solicitud eran los adecuados para obtener un producto con las características deseadas.

En vista de lo anterior, la presente solicitud no resulta obvia a la luz de lo divulgado por el arte previo, ya que ninguno de los documentos D1 – D4 le permite al técnico con habilidad en la materia derivar de manera obvia la composición como se reclama en la reivindicación 1 del nuevo capítulo reivindicatorio adjutno.

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

4
~~239~~
238

En consecuencia, solicitamos a ese despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional. De igual forma, si el examinador considera que subsisten razones para objetar la presente invención ruego expedir otro examen de fondo con los debidos motivos y razones que sustenten su objeción con el fin de que mi mandante tenga la posibilidad de exponer sus argumentos con base en la interpretación de los artículos 45 de la Decisión 486 -el cual otorga la facultad al examinador para emitir los exámenes de fondo-, 35 y 59 del Código Contencioso Administrativo que señala que: *"habiéndose dado oportunidad a los interesados para expresar sus opiniones, y con base en las pruebas e informes disponibles, se tomará la decisión que será motivada al menos en forma sumaria si afecta a particulares"* y *"(..) deberá proferirse la decisión definitiva. Esta se motivará en sus aspectos de hecho y de derecho, y en los de conveniencia si es el caso"*, respectivamente (el subrayado es nuestro).

Señor Superintendente,

DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D´ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá.
T.P. 20824 CSJ

4

~~240~~
239

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
   a) De 45 a 75 partes por peso de un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno y un comonómero de mono-1-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, caracterizado por un M_w/M_n menor que o igual a 3.5, un perfil de ramificación de cadena corta (SCB) sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular, y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8; y
   b) De 55 a 25 partes por peso de un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero o copolímero de etileno caracterizado por un M_w de 15 a 75 kg/mol.

2. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza adicionalmente por un rango de peso molecular M_w de 250 a 1000 kg/mol.

3. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza adicionalmente por un rango de peso molecular M_w de 275 a 800 kg/mol.

4. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza adicionalmente por un rango de peso molecular M_w de 300 a 600 kg/mol.

5. La composición de la Reivindicación 1, en donde el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 de átomos de carbono de la estructura es de 5 a 7.

6. La composición de la Reivindicación 1, en donde el número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de la estructura es 6.

7. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición comprende de 50 a 60 partes por peso del componente de alto peso molecular y de 50 a 40 partes por peso del componente de bajo peso molecular.

8. La composición de la Reivindicación 1, en donde copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza adicionalmente por un M_z/M_w menor que o igual a 2.5.

9. La composición de la Reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno del componente de alto peso molecular se caracteriza por un número de ramificaciones de cadena corta (SCB)por 1000 átomos de carbono de la estructura de 5 a 7, en una rango de peso molecular M_w de 300 a 600 kg/mol.

~~241~~
240

10. La composición de la Reivindicación 1, en donde el homopolímero de etileno o copolímero del componente de bajo peso molecular se caracteriza por un M_w de 25 a 60 kg/mol.

11. La composición de la Reivindicación 1, en donde el homopolímero de etileno o copolímero del componente de bajo peso molecular se caracteriza por un M_w de 30 a 50 kg/mol.

12. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición se caracteriza adicionalmente por bajos niveles de ramificaciones largas significativas reológicamente.

13. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición se caracteriza por un M_w/M_n menor que o igual a 30, y un M_z/M_w menor que o igual a 10.

14. La composición de la Reivindicación 1, en donde la composición se caracteriza por un M_w/M_n menor que o igual a 18, y un M_z/M_w menor que o igual a 5.

15. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por una tenacidad de impacto a temperatura ambiente Charpy mayor que 1.5 J, y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cm^3.

16. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por una tenacidad de impacto a temperatura ambiente Charpy mayor que 2 J, y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cm^3.

17. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 1000 horas.

18. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 3000 horas.

19. La composición de la reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 5000 horas.

20. La composición de la reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPE mayor que o igual a 6000 horas.

21. La composición de la reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 6000 horas y una densidad mayor que o igual a 0.94 g/cm^3.

22. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por una tenacidad de impacto Charpy mayor que 2 J, y un valor PENT de alta tensión en una carga inicial de 3.8 MPa mayor que o igual a 6000.

23. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un η_0 menor que o igual a 1.5×10^5 Pa-s.

24. La composición de la Reivindicación 1, caracterizada adicionalmente por un η_0 menor que o igual a 1×10^5 Pa-s.

25. Un artículo que comprende la composición de una cualquiera de las Reivindicaciones 1-24.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

CITACION NOTIFICACION

CORREO CERTIFICADO

Prosperidad para todos

243
242

Radicación :	**6-110251- -9-0 Fecha: 2012-06-01 09:50:43**
Trámite :	**11 PATENTEIYII**
Evento :	**378 FASENACIONALI**
Actuación :	**432 COMUNICACTOADM**
Destinatario :	**DILIA MARIA RODRIGUEZ Folios 1**

Señor (a) (es)
DILIA MARIA RODRIGUEZ
CARRERA 11 NO. 86-53 PISO 6
BOGOTA D.C.

Referencia RESOLUCION :	31817
Fecha :	25/05/2012
Expediente :	6-110251
Trámite :	11 PCT-PATENTE DE INVENCION CAPITULOS I Y II
Evento :	378 FASE NACIONAL INCLUIDO CAPITULO I
Actuación :	432 COMUNICACION ACTO ADMINISTRATIVO

Comedidamente le solicito presentarse a este Despacho ubicado en la Carrera 13 No. 27 - 00 Piso Tercero (3), de la ciudad de Bogotá D.C., dentro del término de cinco (5) días hábiles contados a partir del envío de la presente citación, en horario de 8:00 a.m. a 4:30 p.m. jornada continua, con el fin de notificarle personalmente el contenido de la resolución de la referencia proferida dentro del expediente tramitado con el número de radicación citado en el asunto.

De no hacerse presente en el término indicado anteriormente, la providencia en mención se notificará por edicto, el cual se fijará por el término de diez (10) días en el Centro de Documentación e Información.

Para su comodidad el texto completo de la resolución se encontrará disponible en la página web de la Entidad desde el día hábil siguiente al de su notificación, la cual podrá ser consultada desde un computador con acceso a Internet, en el página www.sic.gov.co, con el número de resolución a través de la opción trámites y servicios - de carácter general transversal - consulta actos administrativos y providencias.

En caso de que se haya notificado, haga caso omiso de este aviso.

Secretaría General

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Al contestar favor indique el número de radicación consignado en el sticker

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 3, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5880070
Call Center 5920400 . Línea 018000-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

244
243

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 31817

Por la cual se deniega una patente de invención

Rad. PCT/06-110251

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO
en ejercicio de sus facultades legales, en especial de las que se confirieron en el artículo 3, numeral 26, del Decreto 4886 de 2011,

CONSIDERANDO:

PRIMERO: Que mediante escrito radicado en esta Superintendencia el 30 de octubre de 2006, con el No. 06-110251-00000-0000, por la sociedad CHEVRON PHILIPS CHEMICAL COMPANY, LP, a través de apoderado, entró a fase nacional la patente de invención titulada "RESINAS HDPE PARA USO EN TUBO DE PRESIÓN Y APLICACIONES RELACIONADAS", que corresponde a la solicitud internacional PCT/US052005/014877 del 29 de abril del 2005.

SEGUNDO: Que el extracto de esta solicitud fue publicado en la Gaceta de la Propiedad Industrial Nº 583 del 18 de diciembre de 2007, sin que se hubieran presentado oposiciones por parte de terceros.

TERCERO: Que realizado el examen de fondo mediante Oficio N° 09298 y notificado por fijación en lista el 9 de junio de 2011 se requirió a la solicitante en los términos del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, para que presentara respuesta a las observaciones de carácter técnico visibles a folios 231 a 235 del cuaderno administrativo, relacionadas con la patentabilidad o cumplimiento de los requisitos establecidos por esta Decisión, para la concesión de la patente.

CUARTO: Que la solicitante mediante escrito radicado bajo el N° 06-110251-00007-0000 del 26 de agosto de 2011, respondió oportunamente el requerimiento formulado, y presentó nuevas reivindicaciones 1 a 25 (Fls. 240 a 242) que reemplazan las originalmente presentadas, atendiendo de esta manera las observaciones efectuadas en el examen de fondo. Se aceptó el nuevo capítulo reivindicatorio presentado, comoquiera que se ajusta a las prescripciones contenidas en el artículo 34 de la Decisión 486.

QUINTO: Que en virtud de lo dispuesto en el artículo 14 de la Decisión 486 expedida por la Comisión de la Comunidad Andina *"Los países miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial."*

SEXTO: Que las nuevas reivindicaciones 1 a 25 contenidas en los folios 240 a 242, carecen de novedad y de nivel inventivo. Lo anterior, de acuerdo con las siguientes consideraciones:

Al contestar favor indique el número de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 718889145

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

244
244

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 31817

Por la cual se deniega una patente de invención

Rad. PCT/06-110251

6.1. Objeto de la invención

El objeto de la presente solicitud de patente de invención consiste en dar solución a la necesidad de obtener resinas de HDPE que resistan alta presión. Para solucionar este problema la solicitud estudiada proporciona una composición que comprende: a) un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno, caracterizado por un Mw/Mn menor que, o igual a 3,5, un perfil (SCB) de ramificación de cadena corta sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular y un número de ramificaciones de cadena corta (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8 y b) un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o copolímero, caracterizado por un Mw de 15 a 75 kg/mol.

6.2. Determinación del estado de la técnica

El estado de la técnica se determinó con base en la fecha de presentación de la solicitud de prioridad invocada, es decir, el 30 de abril de 2004.

Consultadas las fuentes de información con que se cuenta, se encontraron los siguientes documentos que anticipan el objeto de esta solicitud:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US2004/0054088	"Multimodal polyolefin pipe"	18-03-2004
D2	US 4,547,551	"Ethylene polymer blends and process for forming film"	15-10-1985
D3	US 4,438,238	"Low density copolymer composition of two ethylene-a-olefin copolymers"	20-03-1984
D4	US 6,632,680	"Measurement of short chain branching in olefin copolymers using chemometric analysis"	14-10-2003

El documento D1 (http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20040318&CC=US&NR=2004054088A1&KC=A1) revela una composición polimérica que comprende hasta 50% de un componente de peso molecular alto (250,000) de un copolímero de etileno, el cual tiene una relación Mw/Mn de 3.5, un perfil de ramificación de hasta 4,4 cadenas cortas por

Al contestar favor indique el número de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 718889145

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

1000 átomos de carbono en el esqueleto polimérico y también comprende hasta 95% de un componente de bajo peso molecular de polímero de etileno con un peso molecular mayor a 25000 y un contenido de ramificación de cadena corta de hasta 6,1 cadenas cortas por 1000 átomos de carbono en el esqueleto polimérico, (Pag.1, párrafos 0007 0008).

El documento D2 (http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19851015&CC=US&NR=4547551A&KC=A) divulga una mezcla de polímero de etileno, compuesta de 40 a 70% en peso de un copolímero de alto peso molecular de etileno-mono-1-olefina y de 60-30% en peso de un homopolímero de bajo peso molecular de etileno. También se divulga que ambos polímeros tienen una distribución estrecha de peso molecular y niveles bajos de ramificación de cadenas largas, (reivindicaciones, Col.28).

El documento D3 (http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19840320&CC=US&NR=4438238A&KC=A) enseña mezclas poliméricas con un componente de alto peso molecular (de 10 a 70% en peso) y un componente de bajo peso molecular (90 a 30% en peso). El componente de alto peso molecular tiene un SCB de 7 a 40 y Mw/Mn de 2 a 10. El componente de bajo peso molecular tiene un SCB de 5 a 35 y Mw/Mn de 2 a 10. El documento D3 anota que las ramas cortas de la cadena se controlan por el tipo de α-olefina empleado en la polimerización y la distribución de las ramificaciones se ve afectada por el catalizador de metal de transición usado en la polimerización, por el tipo de polimerización y la temperatura de polimerización, (reivindicaciones, Col.62).

El documento D4 (http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20031014&CC=US&NR=6632680B1&KC=B1) divulga que la información sobre el grado de ramificación de cadena corta ("SCB") de un polímero de olefina, expresado como una función de la distribución de peso molecular ("MWD") del copolímero, es útil para optimizar diversas propiedades del copolímero de olefina, (resumen).

6.3. Novedad

Según lo dispuesto en el artículo 16 de la Decisión 486:

> *"Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica. El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida".*

En el presente caso, el objeto reivindicado en la presente solicitud, carece de novedad, porque se trata de materia conocida y divulgada en el estado de técnica.

Al contestar favor indique el número de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 718889145

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 31817

Por la cual se deniega una patente de invención

Rad. PCT/06-110251

En efecto, la reivindicación independiente 1 de la presente solicitud reclama*: "Una composición que comprende:a) de 45 a 75 partes por peso de un componentes de alto peso molecular que comprende un copolímero, de etileno y un comonómero de mono-1-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono. B) De 55 a 25 partes por peso de un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero o copolímero de etileno caracterizado por un Mw de 15 a 75 kg/mol".*

La composición de la solicitud se encuentra completamente comprendida en el estado de la técnica, tal como a continuación se demuestra, al comparar las características técnicas esenciales de la reivindicación independiente 1 con las características reveladas en los documentos D1 y D3:

Característica esenciales de la invención	D1	D3
Una composición que comprende: a) de 45 a 75 partes por peso de un componente de alto peso molecular que comprende un copolimero de etileno caracterizado por un Mw/Mn menor que o igual a 3.5, un (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8;	Composición polimérica que comprende un componente de peso molecular alto de un copolímero de etileno, que tiene una relación Mw/Mn de 3.5, un SCB de hasta 4.4 cadenas cortas por 1000 átomos de carbono en el esqueleto polimérico	Composiciones poliméricas con un componente de alto peso molecular (de 10 a 70% en peso). Tiene Mw/Mn de 2 a 10 y un SCB de 7 a 40.
b) de 55 a 25 partes por peso, un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolimero de etileno o copolímero caracterizado por un Mw de 15 a 75 kg/mol.	un componente de bajo peso molecular de polímero de etileno con un peso molecular mayor a 25000 (25 kg/mol).	y un componente de bajo peso molecular (90 a 30% en peso), que tiene de 6,6 a 61,17 kg/mol.

Tal como se observa, tanto la anterioridad D1 como la anterioridad D3; enseñan composiciones poliméricas, las cuales se encuentran constituidas por componentes de alto y bajo peso molecular, cuyas características técnicas, son las mismas que las presentadas en la composición polimérica de la solicitud.

Adicionalmente, la solicitud presenta composiciones que contienen copolímeros de etileno caracterizados por un Mw/Mn menor que o igual a 3.5 y un SCB por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8 y en la anterioridad D1 se presentan composiciones poliméricas que contienen copolímeros de etileno que tiene una relación Mw/Mn de 3.5, un SCB de hasta 4.4 cadenas cortas por 1000 átomos de

Al contestar favor indique el número
de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 718889145

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

carbono. De tal manera, que tanto el parámetro Mw/Mn como el parámetro SCB, para las composiciones de la solicitud, presentan valores que se encuentran incluidos en los rangos establecidos en la anterioridad D1.

Es decir, el objeto de D1 es una modalidad específica concreta de lo reivindicado en la solicitud estudiada. Por lo tanto, D1 afecta la novedad del objeto reivindicado.

Del cuadro anterior es posible observar que las composiciones de D3 también coinciden plenamente con el objeto reivindicado y, por lo tanto, D3 también afecta la novedad del objeto reivindicado

En consecuencia, la materia reclamada en la reivindicación 1 de la solicitud y en sus respectivas reivindicaciones dependientes 2 a 25 hace parte del estado de la técnica, razón por la cual no cumple con lo dispuesto en el artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina.

6.4. Nivel inventivo

Según lo dispuesto en el artículo 18 de la misma Decisión 486 *"se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica".*

Visto lo anterior, se advierte que la solicitud resulta obvia y se deriva de manera evidente a partir de la información enseñada por el estado del arte, tal como a continuación se sustenta:

La reivindicación 1 consiste en: *"Una composición que comprende: a) de 45 a 75 partes por peso de un componentes de alto peso molecular que comprende un copolímero, de etileno y un monómero de mono-1-olefina que tiene de 3 a 12 átomos de carbono. B) De 55 a 25 partes por peso de un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero o copolímero de etileno caracterizado por un Mw de 15 a 75 kg/mol".*

El estado de la técnica más cercano a la solicitud corresponde a los documentos D2 y D4, como quiera que el documento D2 divulga mezclas de polímeros de etileno de alto peso molecular, preferiblemente un copolímero de etilen-mono-1-olefina y un polímero de etileno de bajo peso molecular, ambos polímeros presentan largas cadenas ramificadas y exhiben excelentes propiedades como películas (resumen).

El documento D4 divulga un método para determinar la proporción de cadenas cortas ramificadas en un proceso de copolimerización de olefinas. La ramificación de cadenas cortas puede ser determinada en función del peso molecular en una muestra que tiene un rango de pesos moleculares. En el proceso, al menos, dos

Al contestar favor indique el número
de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 718889145

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 31817

Por la cual se deniega una patente de invención

Rad. PCT/06-110251

olefinas son formadas, (resumen).

De acuerdo con lo anterior, en el siguiente cuadro comparativo se muestran las características técnicas esenciales de la invención y aquellas reveladas en el estado de la técnica, es decir, D2 y D4:

Características esenciales	D2	D4
Una composición que comprende: a) 45 a 75 partes por peso de un componente de alto peso molecular que comprende un copolímero de etileno caracterizado por un Mw/Mn menor que o igual a 3,5, un (SCB) por 1000 átomos de carbono de estructura de 4 a 8;	Mezcla de polímero de etileno compuesta de 40 a 70% en peso de un copolímero de alto peso molecular de etileno-mono-1-olefina.	La información sobre el grado de ramificación de cadena corta ("SCB") de un polímero de olefina, expresado como una función de la distribución de peso molecular ("MWD") del copolímero, es útil para optimizar diversas propiedades del copolímero de olefina.
b) de 55 a 25 partes por peso un componente de bajo peso molecular que comprende un homopolímero de etileno o copolímero caracterizado por un Mw de 15 a 75 kg/mol.	de 60-30% en peso de un homopolímero de bajo peso molecular de etileno. Se divulga que ambos polímeros tienen una distribución estrecha de peso molecular y niveles bajos de ramificación de cadenas largas.	

Tal como se observa el documento D2 divulga específicamente una composición que tiene, al igual que en la solicitud, dos componentes: uno de alto peso molecular y otro de bajo peso molecular, ambos a base de olefinas. Si bien el documento D2 no revela cuantitativamente los valores de SCB ni de polidispersidad que caracterizan los componentes de la solicitud, si se enseña cualitativamente cuál es la tendencia para resolver el mismo problema técnico al que apunta la solicitud: mejorar las características físicas confeccionados a partir de dichas composiciones. Es así, que en D4, de manera general, se afirma que modificando los parámetros SCB y la polidispersidad de los componentes se logran optimizar las diversas propiedades del copolímero. Por lo tanto, en el estado de la técnica ya se habían divulgado las enseñanzas necesarias para que una persona normalmente versada en la materia pudiera mejorar las propiedades físicas de un polímero variando la SCB y la polidispersidad.

Los resultados de las pruebas mecánicas que caracterizan el objeto de la solicitud son inherentes a la composición de las mezclas, de manera que la persona normalmente versada en la materia llega a los mismos resultados habiendo derivado

Al contestar favor indique el número de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 718889145

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 31817

Por la cual se deniega una patente de invención

Rad. PCT/06-110251

de manera evidente la composición del estado de la técnica, ya sea de D2 o de D4.

En relación con las proporciones en las cuales se encuentran los polímeros de alto y bajo peso molecular, la anterioridad D2 enseña rangos en proporciones que incluyen las presentadas por la solicitante en la composición reivindicada, de tal manera que estos rangos ya se habían divulgado en el estado del arte y, el hecho de establecerlos para las composiciones de la solicitud, no le brinda actividad inventiva a la misma.

Por lo demás, como quiera que las reivindicaciones dependientes 2 a 25 no mencionan características inventivas adicionales, tampoco pueden ser consideradas inventivas.

En consecuencia, la materia reclamada en la presente solicitud carece de nivel inventivo y, por ende, no cumple lo dispuesto en el artículo 18 de la Decisión 486.

Ahora bien, frente a los argumentos de la solicitante relacionados con los documentos D1 y D3, cabe decir que, tal como se indicó en el numeral 6.4. de la presente Resolución, la anterioridad D2 enseña los rangos de proporciones para cada polímero que integra la composición; estos rangos coinciden con los planteados por la solicitante en su composición polimérica, de tal manera que estos rangos ya se encontraban divulgados en el estado del arte, motivo por el cual la solicitud carece de altura inventiva, toda vez que una persona normalmente versada en la materia logra obtener sus composiciones con las proporciones ya divulgadas.

Por otra parte, el valor 4,4 (reportado en D1) se encuentra dentro del rango de 4 a 8, y por lo tanto, la composición de D1 es una realización específica del objeto reivindicado en la solicitud en estudio.

Con respecto a D3, en la columna 62 se presenta que la proporción Mw/Mn es una característica principal de la composición polimérica allí divulgada y tiene un rango de valores de 2 a 10; por su parte, la composición de la solicitud presenta una proporción Mw/Mn menor o igual a 3.5; valor que se encuentra dentro del rango estipulado en D3.

Sobre los argumentos de la solicitante relacionados con los documentos D1 y D2, D3 y D4 es preciso indicar que:

El documento D4 indica que al controlar el SCB de un polímero de olefina, expresado como una función de la distribución de peso molecular ("MWD") del copolímero, se pueden optimizar diversas propiedades del copolímero de olefina. De esta manera, tiene una relación directa lo divulgado en D4 con el objeto de la solicitud estudiada.

Al contestar favor indique el número
de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 718889145

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 31817

Por la cual se deniega una patente de invención

Rad. PCT/06-110251

Tal como se mencionó en el numeral 6.4 de la presente Resolución, el nivel inventivo de la composición se ve afectado por la combinación de las enseñanzas divulgadas en los documentos D2 y D4, toda vez que se revela una composición polimérica de dos componentes para los cuales se indica que ambos polímeros tienen una distribución estrecha de peso molecular y niveles bajos de ramificación de cadenas largas (D2) y un principio fundamental publicado en D4: que al controlar el SCB de un polímero de olefina, expresado como una función de la distribución de peso molecular del copolímero, se pueden optimizar diversas propiedades del copolímero de olefina. Teniendo en cuenta lo anterior, las propiedades físicas de los copolímeros revelados en D2 no se parecen a las reclamadas en la solicitud, pero una persona normalmente versada en la materia deriva del estado del arte que las propiedades pueden variar al controlar el SCB y la polidispersidad y, así mismo habría derivado de manera evidente las composiciones co-poliméricas de la solicitud.

Por otra parte, es preciso resaltar que la variación de los valores de SCB para las composiciones poliméricas ya había sido revelado en el arte previo, lo que no presenta actividad inventiva ya que una persona de nivel medio versada en la materia puede realizar dichas variaciones y establecer las propiedades mecánicas de tales materiales obtenidos. Para esta actividad, toma elementos del estado del arte y los apropia para su composición, entonces logra establecer las posibles propiedades que el material va a presentar gracias al conocimiento derivado de la anterioridad D4.

En conclusión, teniendo en cuenta que los argumentos de la solicitante no desvirtúan de manera alguna las objeciones a la patentabilidad ya sustentadas, el Superintendente de Industria y Comercio,

RESUELVE:

ARTÍCULO PRIMERO: Denegar la patente de invención a la creación titulada "RESINAS HDPE PARA USO EN TUBO DE PRESIÓN Y APLICACIONES RELACIONADAS".

ARTÍCULO SEGUNDO: Notificar personalmente el contenido de la presente resolución a la doctora Dilia María Rodríguez D'Aleman, en su calidad de apoderada de Chevron Phillips Chemical Company, LP, o a quien haga sus veces, entregándole copia de la misma y advirtiéndole que contra ella procede el recurso de reposición, ante el Superintendente de Industria y Comercio, el cual podrá ser interpuesto en el

Al contestar favor indique el número de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 718889145

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 31817

Por la cual se deniega una patente de invención

Rad. PCT/06-110251

momento de la notificación o dentro de los 5 días hábiles siguientes a ella.

NOTIFÍQUESE Y CÚMPLASE
Dada en Bogotá D.C., el 25 May 2012

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO,

JOSE MIGUEL DE LA CALLE RESTREPO

Doctora
DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN
Carrera 11 No.86-53. Piso 6.
Bogotá D.C.

Elaboró: Mayra Alejandra Quintero
Revisó: Gloria Jacqueline Alfonso Rozo
Revisó: Andres Casas Santofimio
Revisó: Jose Luis Salazar Lopez
Aprobó: Jose Luis LondoÑo Fernandez

Al contestar favor indique el número
de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 718889145

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
EL SECRETARIO GENERAL

ertifica que la Resolución 31617 de fecha 25/05/2012
ué notificada mediante listada número 110
jada el 13/06/2012 y desfijado el 27/06/2012

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No 06-110251--00010-0000

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

P-853

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

Re: Expediente No. **06.110.251**
Solicitud de patente a nombre de **CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, LP**

Yo, DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, LP**, domiciliada en Texas, Estados Unidos, solicitante de la patente de la referencia, *interpongo recurso de reposición* contra la resolución No. 31817 del día 25 de mayo de 2012, expedida por el Superintendente de Industria y Comercio, por medio de la cual se niega el privilegio de patente para la solicitud contenida en el expediente de la referencia.

1. FUNDAMENTOS DEL RECURSO

1.1 Mi mandante se permite manifestar a ese despacho que se reafirma en todos y cada uno de los argumentos que hacen parte integrante de la respuesta al oficio de fondo No. 4001 notificado por fijación en lista el 19 de marzo de 2010, presentada el 16 de junio de 2010; el oficio No. 9298 notificado por fijación en lista el 09 de junio de 2011, presentada el 26 de agosto de 2011.

1.2 El indebido análisis de la novedad

En su resolución, ese Despacho afirma lo siguiente:

> "*Es decir, el objeto de D1 es una modalidad específica concreta de lo reivindicado en la solicitud estudiada. Por lo tanto, D1 afecta la novedad del objeto reivindicado.*"

Por otro lado, también establece lo siguiente:

> "*… las composiciones de D3 también coinciden plenamente con el objeto reivindicado y, por lo tanto, D3también afecta la novedad del objeto reivindicado.*"

Al respecto, el solicitante quisiera anotar que la anterioridad D1 no es una modalidad específica de lo reivindicado en la solicitud estudiada, como lo afirma



el examinador. Como se puede observar, la anterioridad D1 no enseña ni sugiere que el valor SCB sea **sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular**. Esto, sumado al hecho que le presente solicitud también reclama **un comonómero de mono-1-olefina de 3-12 átomos** de carbono en tanto que la anterioridad D1 contiene alfa olefinas con 3 – 10 átomos de carbono, claramente indica que la materia objeto de la solicitud en estudio no se encuentra completamente divulgada por la anterioridad D1, lo cual la hace novedosa por sobre dicho documento.

Por su parte, la anterioridad D3 tampoco enseña que el valor SCB sea **sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular**. Así mismo, la anterioridad D3 tampoco enseña los porcentajes de componentes de alto peso molecular y de bajo peso molecular que se reclama en la solicitud en estudio. Por lo que dicho documento tampoco enseña todas y cada una de las características de la invención en estudio, por lo que no puede afectar la novedad de la misma.

1.3 <u>El indebido análisis del nivel inventivo</u>

En su resolución, ese Despacho establece lo siguiente:

> "... e*l documento D2 divulga específicamente una composición que tiene, al igual que en la solicitud, dos componentes: uno de alto peso molecular y otro de bajo peso molecular, ambos a base de olefinas. Si bien el documento D2 no revela cuantitativamente los valores de SCB ni de polidispersidad que caracterizan los componentes de la solicitud, si se enseña, cualitativamente cuál es la tendencia para resolver el mismo problema técnico al que apunta la solicitud: mejorar las características físicas confeccionados* (sic) *a partir de dichas composiciones.*"

Prosigue el examinador diciendo:

> "*Es así, que en D4, de manera general, se afirma que modificando los parámetros de SCB y la polidispersidad de los componentes se logran optimizar las diversas propiedades del copolímero. Por lo tanto, en el estado de la técnica ya se habían divulgado las enseñanzas necesarias para que una persona normalmente versada en la materia pudiera mejorar las propiedades físicas de un polímero variando la SCB y la polidospersidad.*"

Al respecto, el solicitante quisiera anotar lo siguiente:

En primer lugar, para el solicitante es claro que el examinador no está teniendo en cuenta la totalidad de las enseñanzas de los documentos citados, solamente

aquellos aspectos que sustenta su punto de vista. Así mismo, el solicitante quisiera observar que el hecho que los documentos del arte previo enseñen valores numéricos similares no significa que los materiales allí divulgados sean equivalentes a los reclamados en la presente solicitud. De hecho, como se puede apreciar, la anterioridad D2 enseña en la columna 25, líneas 58 a 60, que "*no se conoce una forma de controlar la distribución de un comonómero con el producto de un solo reactor*". Lo anterior significa que el documento D2 no puede enseñar "*cuál es la tendencia para resolver el mismo problema técnico al que apunta la solicitud*" como lo afirma el examinador, ya que dicha anterioridad enseña que no existe un método conocido para controlar la distribución del SCB.

En segundo lugar, en la anterioridad D4 si bien enseña que controlar el valor SCB ayuda a modificar las propiedades mecánicas de los materiales, nada en dicha anterioridad enseña o sugiere que sea posible obtener un material con una distribución sustancialmente uniforme del valor de SCB, y menos aún que dicha distribución tenga un efecto particular.

Tercero, el solicitante quisiera llamar la atención del examinador a la tabla 5 de la presente solicitud. En dicha tabla se incluyen los valores de resistencia a la propagación de grietas (PENT) a alta tensión. Estos valores son sorprendentemente altos para las mezclas de polímeros de la presente invención (BM2) comparado con mezclas de polímeros conocidas en el estado del arte (BM1 y BM3). Por lo tanto, esta tabla claramente exhibe un efecto inesperado y una propiedad sorprendente que no podría esperarse de la combinación de los documentos citados, ya que los materiales allí reclamado presentan propiedades mecánicas muy diferentes.

En vista de lo anterior, el experto con habilidad ordinaria en la materia no tendrá ningún problema en observar que se requiere mucho más que simplemente saber el efecto que tiene modificar los valores SCB para llegar a la materia objeto de la presente solicitud. Así mismo, el examinador debe reconocer que existe una gran diferencia entre saber que algo se puede hacer y en realidad hacerlo. No es lo mismo saber que se puede modificar el valor SCB y en realidad lograr modificar dichos valores y menos aún modificarlos garantizando su distribución sustancialmente uniforme.

Por lo tanto, si bien en papel resulta evidente combinar las anterioridades D2 y D4 para llegar al objeto de la presente invención, desde el punto de vista práctico las enseñanzas de dichos documentos no enseñan ni sugieren al experto con habilidad ordinaria en la materia cómo llegar al objeto de la presente invención. De hecho, las enseñanzas de D2 claramente le indicarían al experto con habilidad ordinaria que no es posible obtener un material como el que se reclama, con una distribución sustancialmente uniforme del SCB.



Finalmente, la tabla 5 antes mencionada deja en claro que para desarrollar el objeto de la presente invención el experto con habilidad ordinaria en la materia requiere más que simplemente tomar los elementos del estado del arte y apropiárselos para su composición, ya que ninguna de las anterioridades permite anticipar el efecto que tiene una distribución sustancialmente uniforme del valor SCB sobre el índice de velocidad de transmisión de grietas a alta tensión, por ejemplo.

Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente, solicito a usted lo siguiente:

a) Que de conformidad con lo previsto por los artículos 3 (inciso 3); 35 (inciso 2) y 59 (inciso 2) del Código Contencioso Administrativo se consideren y se resuelvan TODOS los argumentos y TODAS las cuestiones planteadas así como las que aparezcan con motivo de este recurso.

b) Que se revoque la resolución No. 31817 del día 25 de mayo de 2012 expedida por el Superintendente de Industria y Comercio, y se proceda a conceder el privilegio de patente de invención a la solicitud de mi mandante.

Señor Superintendente,

DILIA RODRIGUEZ D´ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá
T.P. 20824 del C.S.J.

PRESENTACION PERSONAL

El anterior escrito fue presentado ante el

NOTARIO OCTAVO DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

personalmente por [illegible] Julia Rodriguez Ruleman

quien exhibió la c.c. [illegible] 41654332 Bta

y Tarjeta Profesional No. [illegible] 20584 C.S.J.

Fecha 05 JUL [illegible]

Guillermo Chávez Cristancho

NOTARIO

REPUBLICA DE COLOMBIA

Guillermo Chávez Cristancho

NOTARIA OCTAVA DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 71667

Por la cual se resuelve un recurso de reposición

Rad. PCT/06-110251

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO
en ejercicio de sus facultades legales, especialmente de las conferidas en el numeral 34 del artículo 3º del Decreto 4886 de 2011, y

CONSIDERANDO:

PRIMERO: Que mediante Resolución No. 31817 del 25 de mayo de 2012, la Superintendencia de Industria y Comercio denegó la patente de invención a la creación denominada "RESINAS HDPE PARA USO EN TUBO DE PRESIÓN Y APLICACIONES RELACIONADAS", con fundamento en los artículos 16 y 18 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, al estimar que la misma no cumple con los requisitos de novedad y nivel inventivo.

SEGUNDO: Que mediante escrito radicado en esta entidad el 5 de julio de 2012, con el No. 06-110251-00010-0000, encontrándose dentro del término establecido para el efecto, la doctora Dilia Rodríguez D´Aleman, en su calidad de apoderada de CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, LP, interpuso recurso de reposición contra la citada Resolución, con fundamento en los argumentos que a continuación se sintetizan:

En relación con la falta de novedad de la invención, la sociedad recurrente señala que "*la anterioridad D1 no es una modalidad específica de lo reivindicado en la solicitud estudiada, como lo afirma el examinador. Como se puede observar, la anterioridad D1 no enseña ni sugiere que el valor SCB sea sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular. Esto, sumado al hecho que la presente solicitud también reclama un comonómero de mono-1-olefina de 3-12 átomos de carbono en tanto que la anterioridad D1 contiene alfa olefinas con 3-10 átomos de carbono, claramente indica que la materia objeto de la solicitud en estudio no se encuentra completamente divulgada por la anterioridad D1, lo cual la hace novedosa por sobre dicho documento. Por su parte, la anterioridad D3 tampoco enseña que el valor SCB sea sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular. Así mismo, la anterioridad D3 tampoco enseña los porcentajes de componentes de alto peso molecular y de bajo peso molecular que se reclama en la solicitud en estudio. Por lo que dicho documento tampoco enseña todas y cada una de las características de la invención en estudio, por lo que no puede afectar la novedad de la misma.*"

Sobre la falta de nivel inventivo de la solicitud, la recurrente argumenta que "*el examinador no está teniendo en cuenta la totalidad de las enseñanzas de los documentos citados, solamente aquellos aspectos que sustenta su punto de vista. Así mismo, el solicitante quisiera observar que el hecho que los documentos del arte previo enseñen valores numéricos similares no significa que los materiales allí divulgados sean equivalentes a los reclamados en la presente solicitud. De hecho, como se puede apreciar, la anterioridad D2 enseña en la columna 25, líneas 58 a 60, que ´no se conoce una forma de controlar la distribución de un comonómero con el producto de un solo reactor.`*"

Agrega, que "*en la anterioridad D4 si bien enseña que controlar el valor SCB ayuda a modificar las propiedades mecánicas de los materiales, nada en dicha anterioridad enseña o*

Al contestar favor indique el número
de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 1563433736

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

sugiere que sea posible obtener un material con una distribución sustancialmente uniforme del valor de SCB, y menos aún que dicha distribución tenga un efecto particular. Tercero, el solicitante quisiera llamar la atención del examinador a la tabla 5 de la presente solicitud. En dicha tabla se incluyen los valores de resistencia a la propagación de grietas (PENT) a alta tensión. Estos valores son sorprendentemente altos para las mezclas de polímeros de la presente invención (BM2) comparado con mezclas de polímeros conocidas en el estado del arte (BM1 y BM3)."

Finalmente, la recurrente asegura que "*el experto con habilidad ordinaria en la materia no tendrá ningún problema en observar que se requiere mucho más que simplemente saber el efecto que tiene modificar los valores SCB para llegar a la materia objeto de la presente solicitud. Así mismo, el examinador debe reconocer que existe una gran diferencia entre saber que algo se puede hacer y en realidad hacerlo. No es lo mismo saber que se puede modificar el valor SCB y en realidad lograr modificar dichos valores y menos aún modificarlos garantizando su distribución sustancialmente uniforme. Por lo tanto, si bien en papel resulta evidente combinar las anterioridades D2 y D4 para llegar al objeto de la presente invención, desde el punto de vista práctico las enseñanzas de dichos documentos no enseñan ni sugieren al experto con habilidad ordinaria en la materia cómo llegar al objeto de la presente invención (...). Finalmente, la tabla 5 antes mencionada deja en claro que para desarrollar el objeto de la presente invención el experto con habilidad ordinaria en la materia requiere más que simplemente tomar los elementos del estado del arte y apropiárselos para su composición, ya que ninguna de las anterioridades permite anticipar el efecto que tiene una distribución sustancialmente uniforme del valor SCB sobre el índice de velocidad de transmisión de grietas a alta tensión, por ejemplo.*"

TERCERO: Que dentro del contexto antes descrito, esta Entidad procede a resolver el recurso de reposición interpuesto, en los siguientes términos:

Frente a los argumentos de la recurrente a favor de la novedad de la materia denegada, esta Oficina ratifica que tanto el documento D1 como el documento D3 afectan la novedad de la composición de la reivindicación 1 de la solicitud.

Lo anterior, toda vez que el documento D1 divulga una composición polimérica que comprende los mismos monómeros y comonómeros primarios, así como la misma relación de pesos Mw/Mn y de SCB. Asimismo, el documento D3 enseña, específicamente, composiciones poliméricas que comprenden los mismos monómeros constitutivos y los mismos valores de Mw/Mn y de SCB. Nótese que cada uno de los parámetros establecidos se superpone con los intervalos considerados en esta solicitud, así, por ejemplo, para esta solicitud el valor SBC varía entre 4 a 8, en D1 se divulga un valor hasta de 4.4 y en D3 se divulga un valor entre 7 a 40.

Ahora bien, con respecto a la condición de que "*el valor SCB sea sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular*", cabe decir que no debería considerarse una característica técnica esencial de la composición de interés, dado que la frase "*sustancialmente constante*" no define algún componente o proporción especifica de la

Al contestar favor indique el número de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 1563433736

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

composición, más aún, es una expresión completamente ambigua e imprecisa, adicionalmente, este valor puede entenderse como una propiedad que depende, primero, de los monómeros iniciales y, segundo, del proceso de obtención de la composición, incluso se puede indicar que dicha frase, que ahora la solicitante presenta como una característica técnica esencial de la invención, realmente corresponde al resultado a alcanzar. Como es bien sabido, en materia de patentes no se admite que las reivindicaciones definan la invención por el resultado a alcanzar, puesto que en realidad equivaldría a definir el problema técnico a resolver y el alcance de la reivindicación incluiría no sólo la solución propuesta por el solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a ese resultado. El resultado a alcanzar no es una característica técnica de la invención.

Teniendo en cuenta lo anterior, la composición de polímero reclamada en la reivindicación 1 carece de novedad, toda vez que cualquiera de los documentos D1 o D3 divulga las mismas composiciones poliméricas con los mismos parámetros en cuanto a relación de pesos Mw/Mn y al valor SCB.

Frente a los argumentos a favor del nivel inventivo de la solicitud, cabe aclarar que mediante la combinación de enseñanzas de los documentos D2 y D4 se puede derivar de manera obvia la composición denegada, tal como se demostró en el análisis de nivel inventivo realizado. Se llama la atención de la solicitante, en cuanto a que el documento D2 es especialmente importante, comoquiera que divulga mezclas de polímeros de etileno de alto peso molecular, preferiblemente etilen-mono-1-olefina y un polímero de etileno de bajo peso molecular. Si bien el documento D2 no hace referencia a la distribución de comonómero e incluso indica que no se sabe cómo controlar dicho parámetro, dicha falta de información la complementa el documento D4. Este documento presenta una clara enseñanza en cuanto a la optimización de la longitud de cadena en un proceso de polimerización de olefinas, e indica la importancia que tiene la longitud de las cadenas sobre las propiedades mecánicas del material. Así entonces, una persona del oficio normalmente versada en la materia tiene la motivación suficiente para modificar los valores SCB y la relación de pesos, con la plena expectativa de éxito para lograr una distribución de cadenas cortas constante, lo cual se traducirá en una mejora en las propiedades mecánicas del material polimérico obtenido.

Finalmente, es preciso aclarar a la solicitante que, justamente, conociendo el efecto que tiene modificar los valores de SCB, como claramente lo enseña D4, se puede tener toda la motivación para realizar dichas modificaciones y esperar con toda seguridad un material con propiedades mecánicas mejoradas. Adicionalmente, cabe aclarar que el requisito de nivel inventivo se basa en la obviedad de la materia reclamada y en determinar si las enseñanzas del arte previo son suficientes para que una persona medianamente versada en la materia, a partir de dicha información, pudiera plantear de forma evidente la materia objeto de invención y este es el caso, la composición de interés es obvia a partir del estado del arte citado (D2 y D4) y el efecto observado era esperado, por lo tanto se concluye que la composición polimérica no corresponde a un salto cualitativo en la técnica y no es inventiva.

Ahora bien, frente a la información de la tabla 5 y el eventual efecto técnico inesperado, esta Oficina aclara, además de los argumentos anteriores, que los ejemplos que provocan ese comportamiento resumido en la tabla 5 corresponden a composiciones poliméricas

Al contestar favor indique el número de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 1563433736

S Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No: 71667

Por la cual se resuelve un recurso de reposición

Rad. PCT/06-110251

específicas con unos parámetros específicos, y que desde ningún punto de vista es válida la afirmación según la cual la distribución sustancialmente uniforme del SCB provoque un efecto técnico.

En consecuencia, y teniendo en cuenta que la materia siempre estuvo mal definida y no se demostró un salto cualitativo en la técnica o un aporte a ella, se reitera que la materia de esta invención tampoco cumple con el requisito de nivel inventivo.

Con fundamento en las anteriores consideraciones, el Superintendente de Industria y Comercio,

RESUELVE:

ARTÍCULO PRIMERO: CONFIRMAR la decisión contenida en la Resolución No. 31817 del 25 de mayo de 2012, por medio de la cual se denegó la patente de invención a la creación denominada "RESINAS HDPE PARA USO EN TUBO DE PRESIÓN Y APLICACIONES RELACIONADAS".

ARTÍCULO SEGUNDO: Notificar el contenido de la presente resolución a la doctora Dilia Rodríguez D´Aleman, en su calidad de apoderada de CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY, LP, o a quien haga sus veces, entregándole copia de la misma y advirtiéndole que contra ella no procede recurso alguno y, en consecuencia, queda agotada la vía gubernativa.

NOTÍFIQUESE Y CÚMPLASE
Dada en Bogotá, D.C., el 26 Nov 2012

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO,

PABLO FELIPE ROBLEDO DEL CASTILLO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
EL SECRETARIO GENERAL
Certifica que la Resolución 71667 de fecha 26/11/2012
fué notificada mediante página web PI número 443
fijada el 04/12/2012 y desfijado el 04/01/2013

Doctora
DILIA RODRIGUEZ D´ALEMAN
notificaciones@clarkemodet.com.co

Elaboro: Laura Victoria Camacho Castellanos
Reviso: Jose Luis Salazar Lopez
Aprobo: Jose Luis LondoÑo Fernandez

Al contestar favor indique el número
de radicación que se indica a continuación:
Cod Verificación: 1563433736

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26- 55 int. 2 Tel 5737020
Call Center 5920400. Línea gratuita Nacional 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: contactenos@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia