



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 975**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/02** (2006.01)  
**C08F 4/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04813191 .6**  
96 Fecha de presentación : **07.12.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1697429**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.09.2006**

54 Título: **Resinas moldeadas por soplado con ESCR mejorada.**

30 Prioridad: **22.12.2003 US 743500**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2011**

73 Titular/es: **UNION CARBIDE CHEMICALS &  
PLASTICS TECHNOLOGY L.L.C.**  
**39 Old Ridgebury Road**  
**Danbury, Connecticut 06817-0001, US**

72 Inventor/es: **Mure, Cliff, Robert;**  
**St. Jean, Guylaine;**  
**Jaker, Stephen, Paul;**  
**Jorgensen, Robert, J. y**  
**Breetz, Karen**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 355 975 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Esta invención se refiere de manera general a la polimerización de etileno, y más específicamente a métodos y dispositivo para usar catalizadores basados en cromo para la producción de polietileno en un reactor de polimerización en fase gaseosa, y en particular, a catalizadores basados en cromo cuya base es óxido de cromo.

5 Las resinas de polietileno usadas en aplicaciones de moldeo por soplado y extrusión requieren rigidez, resistencia al impacto, y resistencia al craqueo por tensión ambiental (ESCR). En el procesamiento, estos materiales necesitan ser capaces de ser procesados a altas velocidades sin inestabilidades de procesamiento, expansión inaceptable, o temperatura, o presión de cabezal excesivas. La mayoría de los productos de polietileno usados en estas aplicaciones se producen con sistemas catalíticos de cromo mediante procedimientos en fase gaseosa o en suspensión. En el diseño de un producto de polietileno para estas aplicaciones, hay un intercambio entre propiedades. La ESCR se puede aumentar disminuyendo la densidad (cristalinidad) y/o aumentando el peso molecular (o componente de alto peso molecular) y/o preferentemente colocando ramificaciones de cadena corta (SCB) en las moléculas de mayor peso molecular. Una disminución en densidad aumentará la ESCR al mismo tiempo que se sacrifica cierta rigidez. La presente tecnología de catalizadores de óxido de cromo, puede producir productos con un equilibrio entre propiedades esencialmente igual al nivel de los productos industriales. Los productos catalizados de silil cromo (también llamado "silil cromato" en la presente invención) ofrecen superiores propiedades físicas (ESCR, resistencia al impacto) a una determinada densidad, sin embargo, debido a una mayor cola de alto peso molecular, estos productos producidos de silil cromo presentan mayor expansión y mayor presión de cabezal en procesamiento de moldeo por soplado.

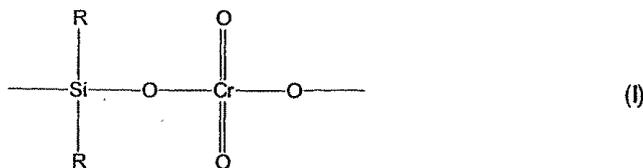
20 En una realización preferida, la invención es un procedimiento para producir polímero de etileno. El procedimiento comprende las etapas de: mezclar al menos un catalizador de óxido de cromo soportado sobre un primer soporte, e incluye dicho catalizador de óxido de cromo compuestos calcinables para formar óxido de cromo en condiciones usadas para activar el catalizador de óxido de cromo, y al menos un catalizador de silil cromo soportado sobre un segundo soporte para formar una mezcla catalítica, en la que el catalizador de óxido de cromo está presente en una cantidad de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla catalítica y el catalizador de silil cromo está presente en una cantidad de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla catalítica; introducir la mezcla catalítica en un reactor de polimerización, en el que al menos está presente un monómero que comprende etileno y el reactor se mantiene en condiciones de polimerización de manera que el(los) monómero(s) polimeriza(n) en presencia de la mezcla catalítica; activar el catalizador de óxido de cromo, antes o después de la etapa de mezclado, pero previamente a introducir la mezcla catalítica en el reactor; y, poner en contacto la mezcla catalítica y el monómero en el reactor de manera que se forme un polímero de etileno. El polímero de etileno producido mediante el procedimiento de la presente invención, si se compara con el polímero de etileno preparado en las mismas condiciones de polimerización sólo en presencia de un catalizador de óxido de cromo, se caracteriza por un aumento en la resistencia al craqueo por tensión ambiental (ESCR) de al menos 400% y un aumento de la expansión no superior a aproximadamente 15%.

35 En otra realización preferida, la invención es un procedimiento para producir polímero de etileno. El procedimiento comprende las etapas de: proporcionar un reactor de polimerización, en la que está presente en el reactor al menos un monómero que comprende etileno y el reactor se mantiene en condiciones de polimerización; introducir continua o intermitentemente al menos un catalizador de óxido de cromo activado soportado sobre un primer soporte en el reactor, e incluye el catalizador de óxido de cromo compuestos calcinables para formar óxido de cromo en condiciones usadas para activar el catalizador de óxido de cromo; introducir continua o intermitentemente al menos un catalizador de silil cromo soportado sobre un segundo soporte en el reactor, de manera que el catalizador de óxido de cromo está presente en una cantidad de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 por ciento en peso y el catalizador de silil cromo está presente en una cantidad de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 por ciento en peso basado en el peso total de los catalizadores presentes en el reactor; y, poner en contacto el catalizador de óxido de cromo, el catalizador de silil cromo y el(los) monómero(s) en el reactor de manera que se forme el polímero de etileno. El polímero de etileno formado según el procedimiento de la presente invención, si se compara con el polímero de etileno preparado en las mismas condiciones de polimerización sólo en presencia de un catalizador de óxido de cromo, se caracteriza por un aumento de la resistencia al craqueo por tensión ambiental ESCR de al menos 400% y un aumento de la expansión de no más de aproximadamente 15%.

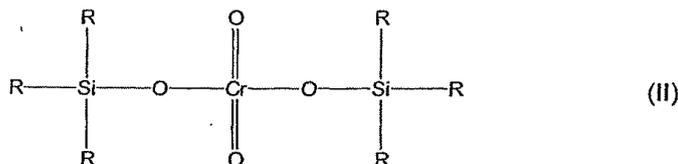
50 Esta invención implica un método para alimentar catalizadores basados en cromo a un reactor de polimerización, bien individualmente o mezclados, bien en forma seca o en suspensión, lo que proporciona varias ventajas nuevas. Los catalizadores basados en cromo son una combinación de catalizadores de óxidos de cromo y de silil cromo.

55 Los catalizadores de óxido de cromo pueden ser  $\text{CrO}_3$  o cualquier compuesto transformable en  $\text{CrO}_3$  en las condiciones de activación empleadas. Los compuestos transformables en  $\text{CrO}_3$  se describen en las patentes de EE.UU. n.ºs. 2.825.721; 3.023.203; 3.622.251; y, 4.011.382 (cuyas descripciones se incorporan en la presente invención como referencia) e incluyen acetilcetona crómica, cloruro crómico, nitrato crómico, acetato crómico, sulfato crómico, cromato de amonio, dicromato de amonio y otras sales solubles de cromato.

Los catalizadores de silil cromato se caracterizan por la presencia de al menos un grupo de Fórmula I:



en la que R, por caso, es un grupo hidrocarbilo con 1 a 14 átomos de carbono. Entre los compuestos preferidos que tienen el grupo de Fórmula I están los bis-trihidrocarbilsililcromatos de Fórmula II:



5 en la que R es como se ha definido previamente. R puede ser cualquier grupo hidrocarbonado, tal como alquilo, alcarilo, aralquilo o un radical arilo que contiene de 1 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 3 a  
 10 aproximadamente 10 átomos de carbono. Ejemplos de los cuales son metilo, etilo, propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-  
 10 butilo, n-pentilo, iso-pentilo, t-pentilo, hexilo, 2-metil-pentilo, heptilo, octilo, 2-etilexilo, nonilo, decilo, hendecilo, dodecilo,  
 15 tridecilo, tetradecilo, bencilo, fenetilo, p-metil-bencilo, fenilo, tolilo, xililo, naftilo, etilfenilo, metilnaftilo, dimetilnaftilo, y  
 similares. Ejemplos de los sililcromatos preferidos, aunque sin ser todos los que se pueden emplear en este  
 20 procedimiento, son compuestos tales como bis-trimetilsililcromato, bis-trietilsililcromato, bis-tributilsililcromato, bis-  
 25 triisopentilsililcromato, bis-tri-2-etilhexilsililcromato, bis-tridecilsililcromato, bis-tri(tetradecil)sililcromato, bis-  
 30 tribencilsililcromato, bis-trifeniletilsililcromato, bis-trifenilsililcromato, bis-tritolilsililcromato, bis-trixililsililcromato, bis-  
 35 trinaftilsililcromato, bis-trietilfenilsililcromato, bis-trimetilnaftilsililcromato, polidifenilsililcromato, polidietilsililcromato y  
 similares. Ejemplos de dichos catalizadores se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n<sup>os</sup>. 3.324.101;  
 3.704.287; y 4.100.105, cuyas descripciones se incorporan en la presente invención como referencia.

Los catalizadores basados en cromo de la presente invención se depositan sobre soportes o bases de  
 catalizadores convencionales, por ej., materiales de óxido inorgánico. Los materiales de óxido inorgánico que se pueden  
 20 utilizar como soporte en la composición de catalizadores de la presente invención son materiales porosos con gran  
 25 superficie específica, por ej., superficie específica en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000  
 metros cuadrados por gramo, y un tamaño de partículas de aproximadamente 30 a 200 micrómetros. Los óxidos  
 inorgánicos que se pueden emplear incluyen sílice, alúmina, torio, circonio, fosfato de aluminio y otros óxidos  
 inorgánicos comparables, al igual que mezclas de dichos óxidos. Los catalizadores basados en óxido de cromo y los  
 catalizadores basados en silil cromato se depositan cada uno sobre un soporte separado. Preferiblemente, los soportes  
 de catalizadores de óxido de cromo y catalizadores de silil cromato son similares entre sí en términos de superficie  
 específica y porosidad, más preferiblemente los respectivos soportes catalíticos tienen un volumen medio de poro  
 dentro de 30% de cada uno, más preferiblemente, los respectivos soportes son idénticos.

Los procedimientos para depositar los catalizadores sobre soportes son conocidos en la técnica y se pueden  
 30 encontrar en las patentes de EE.UU. incorporadas previamente. El compuesto de cromo se deposita usualmente sobre  
 el soporte a partir de sus disoluciones y en tales cantidades que proporcionen, tras la etapa de activación, las  
 concentraciones de cromo deseadas en el catalizador. Después de colocar los compuestos sobre los soportes y de  
 activarlos, se consigue un material tipo polvo en partículas muy finas que fluye libremente.

La activación de los catalizadores soportados se puede lograr en casi cualquier oxígeno en el catalizador  
 35 soportado durante la coadyuvación de activación en el desplazamiento de agua del soporte. Las temperaturas de  
 activación de aproximadamente 300°C a 900°C durante cortos períodos aproximadamente superiores a 1 hora hasta de  
 24-48 horas es suficiente si usa aire bien seco u oxígeno, y la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura de  
 sinterización del soporte.

Esta tecnología se puede llevar a la práctica de varias maneras. En un método preferido, los catalizadores de  
 40 óxido de cromo y de silil cromato se pueden alimentar separadamente a un reactor de polimerización, a través de dos o  
 más alimentadores de catalizador. En otro método preferido, los catalizadores de óxido de cromo y de silil cromato se  
 pueden mezclar previamente y alimentar juntos como una mezcla única a un reactor de polimerización, a través de un  
 solo alimentador de catalizador.

En cualquiera de los dos métodos preferidos, los catalizadores se pueden alimentar al reactor a través de un  
 45 alimentador en seco, o más preferiblemente, en forma de una suspensión en un líquido inerte viscoso. El líquido inerte  
 viscoso de la suspensión tiene preferiblemente una alta viscosidad de al menos 500 cp, para impedir que el catalizador  
 se deposite fuera de la suspensión. El líquido inerte es típicamente un aceite mineral.

La suspensión catalítica se puede alimentar al reactor de polimerización usando cualquier sistema de suministro de líquido adecuado. Típicamente, la suspensión se introduce en el reactor a través de un sistema de jeringa a alta presión u otro dispositivo de desplazamiento adecuado. Unos dispositivos típicos conocidos son las bombas Moyno®; estas se conocen generalmente como bombas de cavidad progresiva, las cuales son altamente adecuadas para mover suspensiones de alta viscosidad y generación de altas presiones. Dicho desplazamiento positivo proporciona velocidades de suministro precisas y exactas.

El sistema catalítico de óxido de cromo y silil cromato se puede usar para la polimerización de olefinas mediante cualquier procedimiento en suspensión, disolución, suspensión o fase gaseosa, usando equipo y condiciones de reacción conocidos, y no se limita a cualquier tipo específico de sistema de reacción. Generalmente, las temperaturas de polimerización de olefinas oscilan de aproximadamente 0°C a aproximadamente 200°C a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas. Los procedimientos de polimerización en suspensión o en disolución pueden utilizar presiones subatmosféricas o superatmosféricas y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 115°C. Un sistema de reacción de polimerización en fase líquida útil se describe en la patente de EE.UU. 3.324.095 incorporada en la presente invención como referencia. Los sistemas de reacción en fase líquida comprenden generalmente, un recipiente de reactor al que se añaden monómero de olefina y composición catalítica, y que contiene un medio de reacción líquido para disolver o suspender la poliolefina. El medio de reacción líquido puede consistir en monómero líquido a granel, o un hidrocarburo líquido inerte, que no es reactivo en las condiciones de polimerización empleadas. A pesar de que dicho hidrocarburo líquido inerte no necesita funcionar como un disolvente para la composición catalítica o el polímero obtenido por el procedimiento, normalmente sirve como disolvente para los monómeros empleados en la polimerización. Entre los hidrocarburos líquidos inertes adecuados para este propósito están isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, benceno, tolueno y similares. Debería mantenerse contacto reactivo entre el monómero olefínico y la composición catalítica mediante mezclado o agitación constante. El medio de reacción que contiene el producto polimérico de olefina y el monómero de olefina sin reaccionar se retira del reactor de forma continua. El producto polimérico de olefina se separa, y el monómero de olefina sin reaccionar y el medio de reacción líquido se reciclan al reactor.

Preferiblemente, se emplea polimerización en fase gaseosa, con presiones superatmosféricas en el intervalo de 0,07 a 69 bares, preferiblemente de 3,5 a 34,5 bares, y temperaturas en el intervalo de 30 a 130°C, preferiblemente de 65 a 115°C. Son particularmente útiles los sistemas de reacción en fase gaseosa de lecho agitado o fluidizado. En la polimerización de olefinas de lecho fluidizado en fase gaseosa, la polimerización se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado, en el que se mantiene un lecho de partículas poliméricas en un estado fluido, por medio de una corriente de gas ascendente que comprende monómero de reacción gaseoso. La polimerización de olefinas en un reactor de lecho agitado difiere de la polimerización en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa, en que la acción de un agitador mecánico dentro de la zona de reacción contribuye a la fluidización del lecho. En el inicio de dicho procedimiento de polimerización, generalmente se emplea partículas poliméricas pre-formadas similares al polímero que se desea fabricar. Durante el curso de la polimerización, se genera polímero nuevo mediante la polimerización catalítica del monómero, y el producto polimérico se retira para mantener el lecho a un volumen más o menos constante. Un procedimiento preferido industrialmente, emplea una placa de fluidización para distribuir el gas fluidizante al lecho, y también para actuar como soporte para el lecho cuando se corta el suministro de gas. Una corriente que contiene monómero sin reaccionar se retira continuamente del reactor, se comprime, enfría, condensa completa o parcialmente, como se describe en las patentes de EE.UU. n°s 4.528.790 y 5.462.999, ambas incorporadas en la presente invención como referencia, y se recicla al reactor. El producto se elimina del reactor y se añade monómero de aporte a la corriente de reciclado. Según se desee, para controlar la temperatura del sistema, cualquier gas inerte a la composición catalizadora y reactantes también pueden estar presentes en la corriente gaseosa. Además, se puede usar un coadyuvante de fluidización, tal como negro de carbono, sílice, arcilla, o talco, como se describe en la patente de EE.UU. 4.994.534 incorporada en la presente invención como referencia. Se espera que el reactor de polimerización pueda funcionar, tanto con catalizadores de óxido de cromo como con catalizadores de silil cromato, sin pérdida significativa de actividad catalítica.

La polimerización se puede llevar a cabo en un reactor sencillo, o en dos o más reactores en serie, y se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de venenos del catalizador.

Los monómeros útiles polimerizados según la presente invención incluyen, por ejemplo, monómeros insaturados etilénicamente, dienos conjugados o no conjugados, polienos, etc. Los monómeros preferidos incluyen las  $\alpha$ -olefinas de  $C_2$ - $C_8$  especialmente etileno, propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno, y los dienos 5-etilideno-2-norborneno y piperileno. Otros monómeros útiles incluyen estireno, o estirenos halo- o aquil-sustituidos, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobuteno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4-vinilciclohexeno, y vinilciclohexano, 2,5-norbornadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,3-butadieno, isopreno y nafténicos (por ej., ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno).

Una resina de polietileno producida con una mezcla de óxido de cromo y de silil cromato, presenta un equilibrio deseable de propiedades físicas mejoradas y expansión moderada. Subsecuentemente, la muestra sometida a ensayo se introduce en el moldeador por soplado y el peso de la botella se determina manteniendo la misma abertura de boquilla que la de la muestra control.

EjemplosCatalizador I

Se formó un catalizador basado en óxido de cromo (Catalizador 1) como se describe en la solicitud de patente europea 0640625 A2. Según se describe en la solicitud de patente europea 0640625 A2, dicho catalizador se puede preparar mediante el siguiente procedimiento de múltiples etapas:

Etapa 1: (Secado) — Una sílice revestida de óxido de cromo (0.5% en peso de Cr, calculado como cromo) con aproximadamente 70% de su volumen de poro, con un tamaño de poro superior a 100 Angstroms (Calidad 955 de Davison) se introdujo en un recipiente de secado de lecho fluidizado, manteniéndose en nitrógeno (N<sub>2</sub>) a temperatura y presión ambientales. La temperatura del recipiente se aumentó a 150°C a una tasa de 50°C/h. La sílice se mantuvo a 150°C durante 4 horas y después se enfrió por debajo de 100°C durante 2 a 3 horas.

Etapa 2: (Titanación) — Se cargaron 190 kg del producto de la Etapa 1 en un reactor mezclador encamisado. Por cada kg de producto de la Etapa 1, se añadieron 5,4 litros de isopentano al contenido del recipiente con agitación e incrementando la temperatura a 55°C. Después de que la temperatura alcanzara 55°C, se añadieron 0,55 litros de 50% en peso de tetra-isopropiltitanato (TIPT) en hexano por cada kilogramo del producto de la Etapa 1. El recipiente se presurizó desde la presión atmosférica a 4,1 atmósferas y se dejó mezclando durante 2 horas. La temperatura se aumentó hasta 100°C y la presión se redujo a 1,15 atmósferas, permitiendo que el isopentano y el hexano se evaporaran. Dos horas después de bajar la presión, la mezcla se purgó a través de la parte inferior del recipiente con 18 kg/h de nitrógeno durante 24 horas.

Etapa 3. (Activación) — Bajo buena fluidización, el producto de la Etapa 2 se calentó desde la temperatura ambiente hasta 150°C, a una tasa de 50°C/h en nitrógeno. Luego, se calentó a 150°C durante 2 horas, seguido de un aumento de temperatura de 150°C a 325°C a una tasa de 50°C/h en nitrógeno. El producto se mantuvo a 325°C durante 2 horas en nitrógeno y luego 1 hora en aire. La temperatura se incrementó de 325°C a 825°C a una tasa de 100°C en aire y se mantuvo a 825°C durante 6 horas en aire. Luego, la temperatura se disminuyó lo más rápidamente posible a 300°C en aire. A 300°C, el aire se cambió a nitrógeno, y la temperatura se disminuyó a la temperatura ambiente lo más rápidamente posible.

Catalizador 2

Se produjo un catalizador basado en silil cromato (Catalizador 2) mediante métodos descritos en las patentes de EE.UU. 6.022.933 y 3.704.287, incorporadas en la presente invención como referencia. El Catalizador 2, fue el producto de reacción soportado con silicio de trifenilsilil cromato y dietiletóxido de aluminio, con una relación de átomos de aluminio/cromo de 1,5:1. El Catalizador 2 se puede preparar como sigue; se cargó cuidadosamente una botella de reacción con nitrógeno para purgar cualquier aire existente, y a continuación se cargó 25 mililitros de n-decano en la botella. Luego, se cargaron 10 mg de éster silil cromato y 400 mg de un soporte activado en la botella. El n-decano usado en estos ensayos fue purificado previamente para eliminar agua y otros potenciales venenos catalíticos, bien tratándolo con ácido sulfúrico o con arcilla Filtrol, seguido de secado sobre tamices moleculares. Tras completar la deposición del éster cromato sobre el soporte activado, según se evidenció por la desaparición de color en el disolvente, la botella que contenía el sistema catalítico se sumergió en un baño de aceite calentado previamente a la temperatura de reducción deseada,  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Cuando se realizó la reacción de reducción a temperatura ambiente, la botella no se calentó en lo absoluto. Después de que la botella y contenido alcanzaran la temperatura de reacción deseada, 0,5 ml de una disolución de 0,5 M de agente reductor en disolución de alcanos se añadieron rápidamente con agitación eficaz a la suspensión de éster cromato soportada. La suspensión catalítica reducida resultante se enfrió posteriormente, cuando fue necesario, a temperatura ambiente, y el catalizador reducido resultante se utilizó luego en reacciones de polimerización, como se describe a continuación. Se obtuvieron resultados equivalentes, preparando una suspensión de éster cromato soportado en hexano, retirando el hexano bajo vacío a temperatura ambiente seguido de la adición de éster cromato soportado seco a 25 ml de decano, que contenía la cantidad requerida de agente reductor a la temperatura de reducción deseada.

Los ensayos se diseñaron para caracterizar catalizadores de cromo en suspensión (solos o mezclados), tanto a escala de laboratorio como de planta piloto.

Se prepararon mezclas de resinas PE con esencialmente el mismo índice de fluidez (índice de fusión de alta carga,  $I_{21}$ ) y densidad producidos con el sistema catalítico I y el sistema catalítico II.

La caracterización incluyó medición de las propiedades físicas, al igual que, procesamiento en equipo de moldeo por soplado.

Se caracterizaron muestras de resina tomadas de una transición de catalizador I y catalizador II, en un reactor comercial. Para las muestras 2 y 3, basado en análisis de residuos catalíticos, se estimó que la concentración del componente de silil cromato de la mezcla catalítica fue aproximadamente 50-75%. Las propiedades se recogen en la Tabla 1.

La expansión de la resina se caracterizó mediante el ensayo de "peso de botella". En este ensayo, se

moldearon botellas en una máquina de moldeo por soplado B-15 mejorada. La máquina se aprovisionó con resina de control clasificada (resina HIC típica producida con catalizador de óxido de cromo) para producir una botella de 75 gramos. Subsecuentemente, la muestra sometida a ensayo se introdujo en la máquina de moldeo por soplado y se determinó el peso de la botella manteniendo la misma abertura de boquilla que la muestra de control.

5

Ejemplo 1

	Catalizadores mixtos de CrO <sub>3</sub> /silil cromato	Catalizador CrO <sub>3</sub> de control
Densidad	0,9504	0,9512
FI, g/10 min	11,7	11,2
MRF, I <sub>21</sub> /I <sub>5</sub>	21,3	27,8
M <sub>w</sub>	203.000	189.000
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	9,0	8,2
ESCR, ensayo de doblado, condición B 100% Igepal F <sub>50</sub> , h	>1.500	310
Expansión, ensayo peso de botella, gramos	79,7	68,9

Se caracterizaron muestras de resina tomadas de un catalizador de transición de CI a CII en un reactor de planta piloto. Estas muestras presentan una ESCR mejorada con respecto a la muestra de óxido de cromo, sin embargo, la expansión fue mayor que la observada en las otras muestras de transición estudiadas.

10

El diseño de producto preferido, una mayor densidad de 0,956-0,958, no se produjo porque no se disponía de muestras en este intervalo de densidades. Basándose en las propiedades observadas, a densidades en el intervalo entre 0,950 y 0,955, se proyectaron las propiedades mostradas en el Ejemplo 2.

Ejemplo 2. Propiedades proyectadas a densidades de 0,956-0,958

	Catalizadores mixtos de CrO <sub>3</sub> /silil cromato	Control - Propiedades típicas del catalizador CrO <sub>3</sub>
Densidad	0,956-0,958	0,955-0,956
FI, g/10 min	30	27
MFR, I <sub>21</sub> /I <sub>5</sub>	100	95
M <sub>w</sub>	-	.28
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	-	9,0
ESCR, ensayo de doblado, condición B 100% Igepal F <sub>50</sub> , h	2,82 (120)	30
Expansión, ensayo peso de botella, gramos	80,0	75,0

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir un polímero de etileno, que comprende las etapas de:

5           mezclar al menos un catalizador de óxido de cromo soportado sobre un primer soporte, e incluye dicho catalizador de óxido de cromo compuestos calcinables para formar óxido de cromo, en condiciones usadas para activar el catalizador de óxido de cromo, y al menos un catalizador de silil cromo soportado sobre un segundo soporte para formar una mezcla catalítica, en la que el catalizador de óxido de cromo está presente en una cantidad de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla catalítica, y el catalizador de silil cromo está presente en una cantidad de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 por ciento en peso basado en el peso total de la mezcla catalítica;

10           introducir la mezcla catalítica en un reactor de polimerización, en el que al menos está presente un monómero que comprende etileno y el reactor se mantiene en condiciones de polimerización, de manera que al menos un monómero polimerice en presencia de la mezcla catalítica;

15           activar el catalizador de óxido de cromo, antes o después de la etapa de mezclado, pero previamente a introducir la mezcla catalítica en el reactor; y,

20           poner en contacto la mezcla catalítica y al menos un monómero en el reactor de manera que se forme un polímero de etileno, en el que el polímero de etileno, si se compara con el polímero de etileno preparado en las mismas condiciones de polimerización sólo en presencia de un catalizador de óxido de cromo, se caracteriza por un aumento en la resistencia al craqueo por tensión ambiental (ESCR) de al menos 400% y un aumento de la expansión no superior a aproximadamente 15%.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer soporte y el segundo soporte tienen un volumen medio de poro dentro de 30% de cada uno.

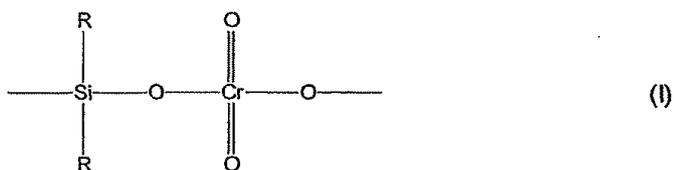
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el reactor de polimerización es un reactor en fase gaseosa.

25           4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el monómero además comprende una  $\alpha$ -olefina de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> y/o un dieno.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que la  $\alpha$ -olefina es 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o una de sus combinaciones.

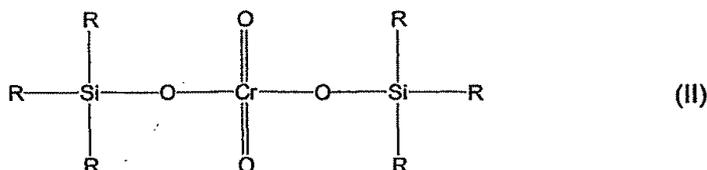
30           6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de óxido de cromo es al menos acetilcetona crómica, cloruro crómico, nitrato crómico, acetato crómico, sulfato crómico, cromato de amonio, o dicromato de amonio.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de silil cromo se caracteriza por la presencia de al menos un grupo de Fórmula I:



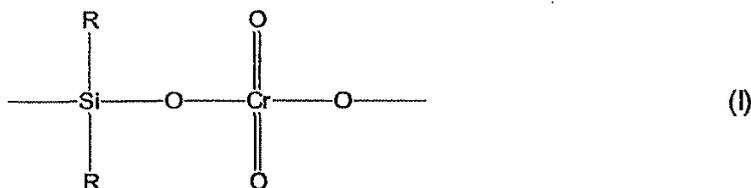
35           en la que R, por caso, es un grupo hidrocarbilo con 1 a 14 átomos de carbono.

8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el catalizador de silil cromo es un bis-trihidrocarbilsililcromato de Fórmula II:



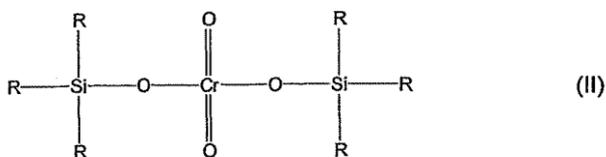
en la que R se define como en la reivindicación 1.

- 5 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que catalizador de silil cromo es al menos uno de bis-trimetilsililcromato, bis-trietilsililcromato, bis-tributilsililcromato, bis-triisopentilsililcromato, bis-tri-2-etilhexilsililcromato, bis-tridecilsililcromato, bis-tri(tetradecil)sililcromato, bis-tribencilsililcromato, bis-trifeniletilsililcromato, bis-trifenilsililcromato, bis-tritolilsililcromato, bis-trixililsililcromato, bis-trinaftilsililcromato, bis-trietilfenilsililcromato, bis-trimetilnaftilsililcromato, polidifenilsililcromato, o poldietilsililcromato.
- 10 10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el monómero además comprende al menos uno de propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno, y los dienos 5-etiliden-2-norborneno y piperileno. Otros monómeros útiles incluyen estireno, o estirenos halo- o aquir-sustituídos, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobuteno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4-vinilciclohexeno, y vinilciclohexano, 2,5-norbornadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,3-butadieno, isopreno o nafténicos.
- 15 11. Cualquier polímero de etileno producido mediante el procedimiento según la reivindicación 1.
12. Una composición que comprende el polímero de etileno según la reivindicación 11.
13. Un artículo que comprende el polímero de etileno según la reivindicación 1.
14. El artículo según la reivindicación 13, es moldeado por soplado.
15. El artículo según la reivindicación 14, es una botella.
16. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla catalítica se introduce en el reactor en forma de una suspensión en un líquido inerte viscoso.
- 20 17. Un procedimiento para producir un polímero de etileno, que comprende las etapas de proporcionar un reactor de polimerización, en la que está presente en el reactor al menos un monómero que comprende etileno y el reactor se mantiene en condiciones de polimerización;
- 25 introducir continua o intermitentemente, al menos un catalizador de óxido de cromo activado soportado sobre un primer soporte en el reactor, e incluye el catalizador de óxido de cromo compuestos calcinables para formar óxido de cromo, en condiciones usadas para activar el catalizador de óxido de cromo;
- 30 introducir continua o intermitentemente, al menos un catalizador de silil cromo soportado sobre un segundo soporte en el reactor, de manera que el catalizador de óxido de cromo está presente en una cantidad de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 por ciento en peso y el catalizador de silil cromo está presente en una cantidad de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 por ciento en peso, basado en el peso total de los catalizadores presentes en el reactor; y,
- 35 poner en contacto el catalizador de óxido de cromo, el catalizador de silil cromo y el(los) monómero(s) en el reactor de manera que se forme un polímero de etileno, en el que el polímero de etileno, si se compara con el polímero de etileno preparado en las mismas condiciones de polimerización sólo en presencia de un catalizador de óxido de cromo, se caracteriza por un aumento de la resistencia al craqueo por tensión ambiental (ESCR) de al menos aproximadamente 400% y un aumento de la expansión no superior a aproximadamente 15%.
- 40 18. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que el primer soporte y el segundo soporte tienen un volumen medio de poro dentro de 30% de cada uno. .
19. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que el reactor de polimerización es un reactor en fase gaseosa. .
20. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que el monómero además comprende una  $\alpha$ -olefina de  $C_3$ - $C_{20}$  y/o un dieno.
- 45 21. El procedimiento según la reivindicación 20, en el que la  $\alpha$ -olefina es 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o una de sus combinaciones.
22. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que el catalizador de óxido de cromo es al menos uno de acetilcetona crómica, cloruro crómico, nitrato crómico, acetato crómico, sulfato crómico, cromato de amonio, o dicromato de amonio. .
- 50 23. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que el catalizador de silil cromo se caracteriza por la presencia de al menos un grupo de Fórmula I:



en la que R, por caso, es un grupo hidrocarbilo con 1 a 14 átomos de carbono.

24. El procedimiento según la reivindicación 23, en el que el catalizador de silil cromo es un bis-trihidrocarbilsililcromato de Fórmula II:



5

en la que R se define como en la reivindicación 23.

25. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que catalizador de silil cromo es al menos uno de bis-trimetilsililcromato, bis-trietilsililcromato, bis-tributilsililcromato, bis-triisopentilsililcromato, bis-tri-2-etilhexilsililcromato, bis-tridecilsililcromato, bis-tri(tetradecil)sililcromato, bis-tribencilsililcromato, bis-trifeniletilsililcromato, bis-trifenilsililcromato, bis-tritolilsililcromato, bis-trixilsililcromato, bis-trinaftilsililcromato, bis-trietilfenilsililcromato, bis-trimetilnaftilsililcromato, polidifenilsililcromato, o poldietilsililcromato.

10

26. El procedimiento según la reivindicación 17, en el que el monómero además comprende al menos uno de propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno, y los dienos 5-etiliden-2-norborneno y piperileno. Otros monómeros útiles incluyen estireno, o estirenos halo- o aquir-sustituídos, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobuteno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 4-vinilciclohexeno, y vinilciclohexano, 2,5-norbornadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,3-butadieno, isopreno o nafténicos.

15

27. Un polímero de etileno producido mediante el procedimiento según la reivindicación 17.

20

28. Una composición que comprende el polímero de etileno según la reivindicación 27.

29. Un artículo que comprende el polímero de etileno según la reivindicación 27.

30. El artículo según la reivindicación 29, es un artículo moldeado por soplado.

31. El artículo según la reivindicación 30, es una botella.

25 El procedimiento según la reivindicación 17, en el que al menos un catalizador se introduce en el reactor en forma de una suspensión en un líquido inerte viscoso.