

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 458**

51 Int. Cl.:  
**C08F 4/12** (2006.01)  
**C08F 4/22** (2006.01)  
**C08F 4/24** (2006.01)  
**C08F 4/52** (2006.01)  
**C08F 4/69** (2006.01)  
**C08F 210/16** (2006.01)  
**F16L 9/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03711212 .5**  
96 Fecha de presentación: **24.02.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1601701**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.12.2005**

54 Título: **POLÍMEROS OLEFÍNICOS, SU PROCESO DE FABRICACIÓN Y SU UTILIZACIÓN.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2011**

73 Titular/es:  
**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP**  
**10001 SIX PINES DRIVE**  
**THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:  
**ROHLFING, DAVID, C.;**  
**SECORA, STEVEN, J.;**  
**MCDANIEL, MAX, P.;**  
**DESLAURIERS, PAUL, J.;**  
**COUTANT, WILLIAM, R.;**  
**BENHAM, ELIZABETH, A.;**  
**MEAGER, PAMELA, L. y**  
**WOLFE, AL, R.**

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 369 458 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).

## DESCRIPCIÓN

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de poliolefina, a métodos para producir composiciones de poliolefina, a artículos de manufactura usando composiciones de poliolefina, y a procesos para producir artículos de manufactura usando composiciones de poliolefina. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones de copolímero etileno/1-hexeno y a métodos para producir dichas composiciones.

### Antecedentes de la invención

10 En la actualidad, se usan varias resinas para producir numerosos tipos y estilos de cañerías. Por ejemplo, las resinas de polietileno se han usado para producir una cañería de alta rigidez usada en agua, gas y otras aplicaciones del transporte del fluido. La cañería de polietileno clasificado como PE-100, MRS 10, o la clasificación de celda típica ASTM D3350 345566C es especialmente conveniente para el uso en condiciones que requieren clasificaciones de presión superior. Las clasificaciones de presión superior se deben en parte a la mayor rigidez de la cañería. Para  
15 obtener una clasificación de PE-100, la cañería PE-100 debe satisfacer determinados estándares que especifican rigidez, resistencia al ataque químico, y fragilidad, que se expresa como la propagación rápida de una fisura en ambientes o aplicaciones de temperatura baja. Por otra parte, dicha cañería debe satisfacer un estándar de deformación que se determina bajo presión a temperaturas elevadas.

20 Si bien ciertas resinas de polietileno clasificadas como PE-100 están disponibles en el comercio, estas resinas de polietileno son del tipo "bimodal". Las resinas de polietileno bimodales se obtienen en sistemas del reactor que involucran dos o más zonas de reacción o por la combinación de dos o más polímeros distintos. Desafortunadamente, a pesar de la dureza excelente de estas resinas, las resinas bimodales son deficientes cuando la cañería se forma por extrusión en determinadas condiciones. Normalmente, las resinas bimodales se desempeñan adecuadamente en la producción de la cañería estándar de diámetro pequeño, es decir, cañerías que tienen diámetros entre 1-12 pulgadas. Sin embargo, cuando se forma una cañería de diámetro grande y/o pared gruesa, las resinas bimodales comienzan a  
25 "combarse" o "hundirse" ya que la cañería recientemente formada sale de la matriz de extrusión. Evidentemente, el polímero aún semifundido no tiene suficiente resistencia a la fusión durante el breve tiempo antes de que la cañería se enfríe y endurezca para resistir la deformación debida a la fuerza gravitacional. Este fenómeno causa una falta de uniformidad en la cañería que genera que la porción inferior de la cañería sea más gruesa y pesada que la porción superior. Un fabricante de cañería puede compensar esto en algún grado mediante el ajuste de la matriz para formar una cañería que está "desviada de la circularidad" a medida que sale de la matriz, de modo que posteriormente se flexiona hacia atrás en un mejor equilibrio. Sin embargo, dichos ajustes se complican, y se limita el grado en que el fabricante de la cañería puede compensar la "comba". Como resultado, las resinas clasificadas PE-100 disponibles en la actualidad generalmente se usan solo para producir una cañería de diámetro pequeño. Por consiguiente, se necesita una resina clasificada PE-100 que se pueda emplear para producir una cañería PE-100 de diámetro pequeño y grande.

30 Durante la producción de polímeros o resinas de olefina de alta densidad, tales como el polietileno de alta densidad, se pueden emplear sistemas catalizadores con soporte de cromo convencionales. Sin embargo, como se comercializó originalmente, el uso de estos sistemas catalizadores con soporte de cromo convencionales es limitado. Normalmente, los sistemas catalizadores con soporte de cromo convencionales se usan en procesos de polimerización en solución. Una vía más económica para producir muchas calidades de polímeros de olefina comercial emplea un proceso en suspensión. En el proceso en suspensión, la reacción de polimerización emplea uno o más monómeros en presencia de un diluyente y el sistema catalizador. Afortunadamente, la reacción de polimerización ocurre en el proceso de suspensión a una temperatura que es suficientemente baja para permitir que el polímero resultante sea en gran parte insoluble en el diluyente. Sin embargo, como se explica a continuación, los sistemas catalizadores con soporte de cromo  
35 convencionales no son convenientes para usar en un proceso de suspensión para producir una resina clasificada PE-100. Por consiguiente, se necesita un sistema catalizador con soporte de cromo que se pueda emplear en un proceso en suspensión para producir una resina clasificada PE-100.

40 En la actualidad, las mono-1-olefinas, tales como etileno, se polimerizan con sistemas catalizadores que emplean metales de transición tales como titanio, vanadio, cromo u otros metales, ya sea sin soporte o sobre un soporte, tal como alúmina, sílice, aluminofosfato, titanio, circón, magnesio y otros metales refractarios. Tales sistemas catalizadores se usan para formar homopolímeros de etileno. En forma adicional, los comonómeros tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno u otras mono-1-olefinas superiores se pueden copolimerizar con etileno para proporcionar resinas adaptadas a usos específicos.

45 Los polímeros que tienen amplia distribución de pesos moleculares y mejores propiedades físicas, tales como resistencia a la fisura de estrés ambiental (ESCR), resistencia al crecimiento lento de la fisura (PENT) y resistencia al impacto, se pueden formar por el empleo de sistemas catalizadores de cromo que contienen soportes de aluminofosfato, para incluir alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Por ejemplo, los polímeros que tienen una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de hasta 30 se pueden obtener con sistemas catalizadores con soporte de aluminofosfato. Los soportes de

5 aluminofosfato se caracterizan por la cantidad de fosfato en el soporte, o más precisamente, por la relación molar de fósforo a aluminio (P/Al) de la composición. La relación molar P/Al pueden variar de 0, por ejemplo, alúmina, a 1 para el fosfato de aluminio estequiométrico (AlPO<sub>2</sub>). A una relación molar P/Al de 1, se obtiene un sólido cristalino de un área superficial muy pequeña y volumen de poro mínimo. Como resultado, la actividad de los sistemas catalizadores que emplean un soporte de aluminofosfato que tiene una relación de P/Al de 1 es mínima. En forma adicional, los sistemas catalizadores que emplean alúmina en soporte de cromo tienen actividad muy baja. En consecuencia, en la práctica, la relación molar P/Al comercialmente preferida de fósforo a aluminio en los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato es 0,7 a 0,9. Ver The Structure of Coprecipitated Aluminophosphate Catalyst Supports; T.T.P. Cheung, K.W. Willcox, M.P. McDaniel, y M.M. Johnson; *Journal of Catalysis*, Vol.102, p.10-20 (1986).

10 El documento US 5.037.911 divulga una composición de silicato de alúmina superficial que también puede ser fluoruro y/o fosfato. Las composiciones resultantes son útiles como soportes para los catalizadores con cromo de la polimerización de olefinas.

15 El documento US 4.596.862 divulga un polímero de etileno adecuado para la producción de películas duras que se producen en condiciones de suspensión usando un soporte de fluoruro de aluminofosfato y una temperatura de reacción en el intervalo de 93°C a 107°C en presencia de hidrógeno y una pequeña cantidad de cocatalizador de trialquilboro, en la que dicho aluminofosfato tiene una relación de fósforo a aluminio dentro de un intervalo estrecho de 0,15 a 0,4.

20 Por debajo de una relación molar P/Al de 0,3, se considera que la actividad es demasiado baja para la práctica. Incluso, los sistemas catalizadores que emplean los soportes de aluminofosfato que tienen tales relaciones molares menores de P/Al producen polímeros que tienen convenientemente la distribución de pesos moleculares más amplia, y en consecuencia, los mayores valores de ESCR y resistencia al impacto. Otra desventaja de los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato convencionales es que incorporan determinados comonómeros, tales como 1-hexeno, en forma muy escasa. En los procesos convencionales, el 1-hexeno puede destruir la actividad de los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato. En consecuencia, si bien los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato convencionales son excelentes para producir resinas de moldeado por soplado de muy alta densidad, tales sistemas catalizadores no han obtenido aceptación para la producción comercial de copolímeros de menor densidad que se usan para producir películas y cañerías.

25 A pesar de los sistemas catalizadores, métodos y resinas existentes, se necesitan mejores sistemas catalizadores, métodos, y resinas para producir las cañerías PE-100. La invención también se refiere principalmente a la provisión de sistemas catalizadores, métodos y resinas que satisfacen estas necesidades.

30 La presente invención también se refiere a composiciones de poliolefina, métodos para producir las composiciones de poliolefina, y a los procesos para usar las composiciones de poliolefina para producir cañerías. Más específicamente la presente invención se refiere a la producción de la cañería de polietileno de clasificación PE-100 y la resina usada para obtener la cañería.

35 La presente invención se refiere a la polimerización y copolimerización de etileno con 1-hexeno.

La presente invención además se refiere a la producción con menor costo de tales copolímeros de etileno de dureza excepcional, que se pueden procesar en una cañería de diámetro grande sin la distorsión causada por el comúnmente observado fenómeno de "comba" o "hundimiento" durante la extrusión.

40 La presente invención describe un nuevo tipo de resina de polietileno PE-100 que no exhibe este comportamiento de hundimiento, y que se puede usar, por primera vez, para producir una cañería de diámetro muy grande sin problema. La presente invención también describe el único sistema catalizador que se usa para producir este polímero en una sola zona de reacción, lo que significa que la resina se puede fabricar más eficientemente que las resinas tipo "bimodales" comunes.

### Síntesis de la invención

45 La presente invención se refiere a homo-polímeros y copolímeros de mono-1-olefinas, un método de obtener tales polímeros, y los usos de tales polímeros. Los polímeros de la presente invención se forman al poner en contacto etileno y 1-hexeno en una zona de reacción en condiciones de polimerización en presencia de un diluyente de hidrocarburo, un sistema catalizador, y un cocatalizador. El sistema catalizador de la presente invención comprende una fuente de cromo en un soporte de aluminofosfato que tiene una relación molar de fósforo a aluminio de 0,05 a 0,15. Por otra parte, el sistema catalizador se trata con menos del 7 por ciento en peso de fluoruro basado en el peso del soporte y se calcina. Los cocatalizadores se seleccionan entre los compuestos de trialquilboro, compuestos de triarilboro, compuestos de alquilaluminio, y sus combinaciones.

50 En otro aspecto de la presente invención, se emplean copolímeros de etileno para producir una cañería PE-100. Estos copolímeros se forman al poner en contacto el etileno y 1-hexeno en una zona de reacción en condiciones de polimerización en presencia de un diluyente de hidrocarburo, un sistema catalizador, y un cocatalizador. Tales copolímeros de etileno de la invención tienen una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) mayor de aproximadamente 50 y un perfil de distribución de ramificación sustancialmente constante de los pesos moleculares mayor de

aproximadamente  $1 \times 10^4$ . Por otra parte, estos copolímeros de etileno se pueden emplear para producir la cañería PE-100 que tiene tanto diámetros pequeños como diámetros en exceso de 106,68 cm sin presentar sustancialmente combas u otras deformaciones gravitacionales. Los copolímeros de etileno de la presente invención tienen un índice de fusión de carga alto (HLMI) dentro de un intervalo de 0,5 a 10 g/10 minutos, una densidad dentro de un intervalo de 0,945 a 0,955 g/cc, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) mayor de 50, un valor de resistencia al crecimiento lento de la fisura PENT de más de 1000 horas, y un perfil de ramificación mayor que 1 ramificación/1000 carbonos a un peso molecular de 1 millón.

### Breve descripción de los dibujos

La siguiente es una breve descripción de las Figuras.

La FIGURA 1 es un gráfico que ilustra la distribución de las ramificaciones de cadena corta sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular del copolímero de polietileno PE-100 obtenido de acuerdo con la presente invención en el Ejemplo 1.

La FIGURA 2 es un gráfico que además ilustra la distribución de las ramificaciones de cadena corta sustancialmente constante a través de la distribución de peso molecular del copolímero de polietileno PE-100 obtenido de acuerdo con la presente invención en el Ejemplo 19, aun cuando el perfil de peso molecular es considerablemente diferente del que se muestra para el ejemplo 1.

La FIGURA 3 es un gráfico que muestra las típicas curvas de reología a 190°C de los copolímeros de polietileno como se demuestra en los Ejemplos 1 y 19.

La FIGURA 4 es un gráfico de densidad de polímero (g/cc) versus el porcentaje en peso de 1-hexeno en el reactor.

La FIGURA 5 es un gráfico de la actividad relativa del sistema catalizador (g/g/h) versus el porcentaje en peso de 1-hexeno en el reactor.

La FIGURA 6 es un gráfico de distribuciones de las ramificaciones de cadena corta (SCB/1000 carbonos totales) de un polímero dado en el Ejemplo VII versus el peso molecular (Log M).

### Descripción detallada de la invención

Los polímeros de la presente invención se forman al poner en contacto etileno y 1-hexeno en una zona de reacción en condiciones de polimerización en presencia de un diluyente de hidrocarburo, un sistema catalizador, y un cocatalizador. El sistema catalizador de la presente invención comprende una fuente de cromo en un soporte de aluminofosfato que tiene una relación molar de fósforo a aluminio de 0,05 a 0,15. Además, el sistema catalizador se trata con menos de aproximadamente 7 por ciento en peso de fluoruro basado en el peso del soporte y se calcina. El cocatalizador se selecciona de los compuestos de triarilbororo, compuestos de triarilbororo, compuestos de alquilaluminio y combinaciones de estos.

En otro aspecto de la presente invención, se emplean copolímeros de etileno para producir cañerías PE-100. Estos copolímeros se forman al poner en contacto etileno con 1-hexeno en una zona de reacción en condiciones de polimerización en presencia de un diluyente de hidrocarburo, un sistema catalizador y un cocatalizador. Tales copolímeros de etileno de la invención tienen una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) mayor de 50 y un perfil de distribución de ramificación constante para los pesos moleculares mayores de  $1 \times 10^4$ . Por otra parte, estos copolímeros de etileno se pueden emplear para producir cañerías PE-100 que tienen diámetros pequeños y diámetros en exceso de 106,68 cm sin presentar sustancialmente combas u otras deformaciones gravitacionales. Los copolímeros de etileno de la presente invención tienen un índice de fusión de carga alta (HLMI) en un intervalo de 0,5 a 10 g/10 minutos, una densidad en un intervalo de 0,945 a 0,955 g/cc, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) mayor de 50, una valor de resistencia al crecimiento lento de la fisura PENT mayor de 1000 horas, y un perfil de ramificación de más de 1 ramificación/1000 carbonos a peso molecular de 1 millón.

De acuerdo con aún otra realización de la presente invención, en la presente se proporciona una composición que comprende un copolímero de etileno y 1-hexeno, en la que dicho copolímero tiene un índice de fusión de carga alta (HLMI) en un intervalo de 0,5 a 10 g/10 minutos, una densidad en un intervalo de 0,947 a 0,953 g/cc, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de más de 80, un valor de resistencia al crecimiento lento de la fisura PENT de más de 1000 horas, y un perfil de ramificación de más de aproximadamente 1 ramificación/1000 carbonos a peso molecular de 1 millón. Por otra parte, en otro aspecto de la presente invención, los copolímeros de etileno de la invención tienen un índice de fusión de carga alta (HLMI) en un intervalo de 0,5 a 10 g/10 minutos, una densidad en un intervalo de 0,945 a 0,955 g/cc, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) mayor de aproximadamente 40, un valor de resistencia al crecimiento lento de la fisura PENT de más de 1000 horas, y un perfil de ramificación de más de 1 ramificación/1000 carbonos a peso molecular de 1 millón.

Los polímeros de la presente invención se pueden formar o extruir en artículos de fabricación, que incluyen las cañerías, por cualquier método conocido en la técnica. Normalmente, la cañería se forma por la extrusión de los

polímeros de la presente invención en un estado fundido a través de una matriz para formar la cañería, y la cañería posteriormente se enfría para ajustar la forma de la cañería. En forma adicional, la extrusión de la cañería se describe en la patente U.S. Núm. 5.028.376.

### Sistemas catalizadores

5 Como se usa en esta descripción, el término "soporte" se refiere a un portador para uno o más componentes catalíticos. De acuerdo con la presente invención, el soporte puede comprender materiales y composiciones que están inertes con respecto a las reacciones de polimerización. Por otra parte, el soporte puede comprender materiales o composiciones que contribuyen a la actividad catalítica y a la selectividad de las reacciones de polimerización. Además, otros materiales o componentes que no afectan adversamente el sistema catalizador y/o la reacción de polimerización de la presente invención, o están presentes para producir algunos resultados o propiedades del polímero no relacionadas, pueden estar presentes también en el soporte.

10 Generalmente, el soporte de aluminofosfato de la presente invención se puede preparar por cualquier método conocido por los expertos en la técnica, tales como, por ejemplo, uso de un cogel. Los ejemplos de las preparaciones que se pueden emplear en la presente invención se describen en las Patentes U.S. Nos. 4.364.842; 4.444.965; 4.364.855; 4.504.638; 4.364.854; 4.444.964; 4.444.962; 4.444.966; y 4.397.765. Cuando el soporte de aluminofosfato se prepara por cogelificación, se puede producir un hidrogel al poner en contacto un compuesto de aluminio y un compuesto de fósforo en forma de una solución acuosa. Para contribuir a la solución de los compuestos de aluminio y fósforo, la mezcla se puede calentar a una temperatura suficiente para disolver los compuestos, por ejemplo, al menos aproximadamente a 40°C (104°F). La base se añade para llevar la solución a un pH casi neutro, lo que produce la precipitación del aluminofosfato. Al variar las cantidades de aluminio y fósforo añadido, se puede obtener la relación molar P/Al deseada. Asimismo, se pueden emplear soluciones alcohólicas u otras orgánicas, tales como por ejemplo, hidrolizando los alcóxidos de aluminio mediante la adición de soluciones acuosas de fosfato.

20 Por otra parte, el soporte de aluminofosfato empleado en la presente invención se puede formar por el contacto de la alúmina con un compuesto de fosfato inorgánico u orgánico en una solución acuosa u orgánica. En consecuencia, el fosfato, tal como ácido fosfórico se puede impregnar en una alúmina preformada de alta porosidad. Opcionalmente a partir de este momento, la alúmina impregnada se seca. Los soportes de aluminofosfato preparados de acuerdo con este método se llaman "alúminas fosfatadas".

30 Cuando una alúmina fosfatada se emplea como soporte, opcionalmente la alúmina se puede calcinar antes del tratamiento con fosfato. Algunas veces la alúmina adopta la forma de AlOOH, tal como bohemita u otros hidratos. La calcinación de la alúmina convierte el soporte de alúmina hidratado en forma parcial o total en óxido de aluminio, tal como gamma-alúmina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La alúmina se puede calcinar en una atmósfera de un gas inerte, tal como aire o nitrógeno, o al vacío. La calcinación se puede realizar a temperaturas entre 100°C a 800°C. En un aspecto de la presente invención, la alúmina se calcina antes del tratamiento con fosfato a temperaturas entre 500°C a 700°C.

35 Los soportes de aluminofosfato que tienen una relación molar P/Al por debajo de 0,7 se emplean en la presente invención. Por otra parte, los soportes de aluminofosfatos empleados en la presente invención pueden tener una relación molar P/Al por debajo de 0,3, y generalmente, la relación molar P/Al es en un intervalo de 0,03 a 0,28. En otro aspecto de la presente invención, la relación molar P/Al del soporte de aluminofosfato está en un intervalo de 0,05 a 0,28. Aún, en otro aspecto de la presente invención, la relación molar P/Al del soporte de aluminofosfato está en un intervalo de 0,04 a 0,20. Aún, en otro aspecto de la presente invención, se puede obtener una actividad del sistema catalizador, propiedades de la resina, y propiedades de la cañería favorables con una relación molar P/Al del soporte de aluminofosfato en un intervalo de 0,05 a 0,15.

40 Si bien no es necesario, el aluminofosfato se puede calcinar también antes de usar o de la inclusión en el sistema catalizador de la presente invención. El aluminofosfato se puede calcinar a una temperatura en un intervalo de 200°C (392°F) a 900°C, aunque se pueden emplear temperaturas hasta 1000°C (1832°F). En otro aspecto de la presente invención, el aluminofosfato se puede calcinar a una temperatura en un intervalo de 400°C a 800°C (1472°F). Incluso en otro aspecto de la presente invención, el aluminofosfato se puede calcinar a una temperatura en un intervalo de 550°C a 700°C (1292°F) durante 3 a 4 horas.

45 El componente de cromo del sistema catalizador se puede combinar con el componente del soporte de cualquier manera conocida en la técnica, tal como por cogelificación como se describió anteriormente, o por pos-impregnación en el que un compuesto de cromo tal como trióxido de cromo (VI), acetato de cromo (III), nitrato de cromo (III) y sus mezclas se pueden disolver en disolventes acuosos u alcohólicos u otros orgánicos. También se pueden emplear otros compuestos de cromo conocidos en la técnica. La solución de cromo luego se impregna en o sobre el soporte de aluminofosfato y se evapora a sequedad. El componente de cromo del sistema catalizador comprende de 0,1 a 5 por ciento en peso de cromo basado en el peso del soporte. En otro aspecto de la presente invención, el componente de cromo comprende de 0,8 a 3 por ciento en peso basado en el peso del soporte. Aún en otro aspecto de la presente invención, el componente de cromo comprende 0,8 a 1,5 por ciento en peso de cromo basado en el peso del soporte. Aun, en otro aspecto de la presente invención, el componente de cromo comprende 1 a 2,5 por ciento en peso de cromo basado en el peso del soporte.

Adicionalmente, se emplea un agente fluorante en el sistema catalizador de la presente invención. Cualquier agente fluorante orgánico o inorgánico que puede formar un fluoruro en la superficie con un soporte se puede usar en la invención. Los agentes fluorantes adecuados incluyen, pero sin limitación, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>F); bifluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>), fluoroborato de amonio (NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>), silicofluoruro de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), fluorofosfato de amonio (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>), hexafluorotitanato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>), hexafluorocirconato de amonio, ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>), y combinaciones de estos. Debido a la facilidad y disponibilidad de uso, se puede emplear el bifluoruro de amonio como el agente fluorante. La cantidad de fluoruro depositado en o sobre el soporte es generalmente en un intervalo de 0,3 a 7 por ciento en peso basado en el peso del soporte. En otro aspecto de la presente invención, la cantidad de fluoruro presente en el sistema catalizador de la presente invención es de 0,7 a 4 por ciento en peso basado en el peso del soporte. Aún, en otro aspecto de la presente invención, la cantidad de fluoruro presente en el sistema catalizador de la presente invención es de 1,3 a 3,5 por ciento en peso basado en el peso del soporte.

Generalmente, se puede añadir el agente fluorante al soporte por la formación de una suspensión del soporte en una solución del agente fluorante y un disolvente adecuado, tales como alcohol o agua. Los ejemplos de disolventes que se pueden emplear en la presente invención incluyen, pero sin limitación, alcoholes que contienen de moléculas de aproximadamente uno a aproximadamente tres átomos de carbono debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Una cantidad adecuada de la solución se puede utilizar para proporcionar la concentración deseada del ion fluoruro sobre o en el soporte después del secado. El secado se puede efectuar por cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, el secado se puede completar mediante la filtración por succión seguida por la evaporación, por secado al vacío, por secado por aspersion y secado por evaporación rápida. Opcionalmente, el soporte se puede tratar con el agente fluorante durante la calcinación. Se puede usar cualquier agente fluorante capaz de poner en contacto el soporte durante la calcinación. Se puede emplear además de los agentes fluorantes, que se describieron anteriormente, agente fluorantes orgánicos con alta volatilidad. Los ejemplos de agente fluorantes orgánicos con alta volatilidad incluyen, pero sin limitación, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, y sus mezclas. Por otra parte, se pueden emplear tales agentes de fluorantes alta volatilidad en cualquier combinación con los agentes fluorantes descritos antes. También se puede emplear fluoruro de hidrógeno gaseoso o flúor propiamente dicho. Un método conveniente para poner en contacto el soporte es vaporizar el agente fluorante en una corriente de gas que se puede usar para fluidificar el soporte durante la calcinación.

El sistema catalizador, ya sea antes, durante o después del tratamiento de fluoración, se activa por la calcinación mediante cualquier método(s) conocido en la técnica para producir un sistema catalizador calcinado. De acuerdo con la presente invención, el sistema catalizador se puede calcinar en un ambiente que contiene oxígeno de una manera usada convencionalmente en la técnica. Por ejemplo, el sistema catalizador se puede calcinar en cualquier gas oxidante seco, tal como oxígeno, óxido nitroso, aire, mezclas de oxígeno y otro gas o gases inertes. Debido a la economía, se puede emplear aire o aire seco como ambiente que contiene oxígeno. La temperatura de calcinación empleada generalmente es un intervalo de 400°C (752°F) a 800°C. En otro aspecto de la presente invención, la temperatura de calcinación está en un intervalo de 500°C (932°F) a 700°C (1292°F). Aún, en otro aspecto de la presente invención, la temperatura de calcinación está en un intervalo de 550°C (1022°F) a 650°C (1202°F).

El período de tiempo para realizar la calcinación del sistema catalizador fluorado está generalmente en un intervalo de 1 minuto a 100 horas. En otro aspecto de la presente invención, la calcinación del sistema catalizador fluorado se realiza desde 1 hora a 30 horas. Aún, en otro aspecto de la presente invención, la calcinación del sistema catalizador fluorado se realiza desde 3 horas a 10 horas. En estas condiciones de calcinación, al menos una porción sustancial de cualquier cromo de una valencia menor se convierte a una forma hexavalente.

Después de la calcinación, el sistema catalizador opcionalmente se puede enfriar y someter a al menos una reducción parcial del cromo hexavalente que puede estar presente en un estado de valencia menor. En un aspecto de la presente invención, una porción sustancial del cromo está en el estado divalente (Cr(II)) después del proceso de reducción.

Se puede emplear cualquier compuesto capaz de reducir cromo (VI) a un estado de valencia menor como agente reductor. Por ejemplo, se puede emplear monóxido de carbono como agente reductor debido a su fácil disponibilidad, facilidad de uso y ausencia de hidrógeno, que puede producir humedad como subproducto. Los agentes reductores se pueden emplear a temperaturas en un intervalo de 150°C (752°F) a 600°C (1112°F). En otro aspecto de la presente invención, la temperatura está en un intervalo de 200°C (392°F) a 500°C (932°F). Aún, en otro aspecto de la presente invención, la temperatura está en un intervalo de 300°C (572°F) a 400°C (752°F). La presión parcial del gas reductor en el proceso de reducción puede variar de las presiones subatmosféricas a presiones relativamente altas, pero el proceso de reducción más simple es utilizar una solución diluida de un agente reductor puro a aproximadamente presión atmosférica. Usualmente, se puede usar una solución al 10% en volumen de monóxido de carbono en un ambiente inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno y/o argón.

El tiempo de reducción puede variar de unos pocos minutos a varias horas o más. El grado de reducción se puede seguir por inspección visual del color del sistema catalizador. El color del sistema catalizador activado por el gas inicial es generalmente anaranjado, lo que indica la presencia del cromo hexavalente. El color del sistema catalizador reducido es normalmente azul, lo que indica que el total, o sustancialmente el total, del cromo hexavalente inicial ha sido reducido a estados de oxidación inferiores, generalmente al estado divalente.

Después de la reducción, el sistema catalizador se puede enfriar a aproximadamente temperatura ambiente, por ejemplo, 25°C (77°F), en una atmósfera inerte, tal como argón o nitrógeno, para desalojar el agente reductor. Después del tratamiento de lavado, el sistema catalizador se mantiene fuera de contacto con el agente reductor o un agente oxidante.

5 A fin de obtener los efectos resultantes deseados sobre el producto de la resina o polímero, es beneficioso para el sistema catalizador tener un volumen de poro relativamente alto. Por ejemplo, después de la calcinación, el sistema catalizador debe tener un volumen de poro de al menos 0,5 cc/g, medido por la sorción del nitrógeno. En otro aspecto de la presente invención, el volumen de poro del sistema catalizador es de al menos 1,0 cc/g. Aún, en otro aspecto de la presente invención, el volumen de poro del sistema catalizador es de al menos 1,2 cc/g. Adicionalmente, el sistema catalizador después de la calcinación debe tener un área superficial alta, medida por el método BET, usualmente en un intervalo de 150 m<sup>2</sup>/g a 1000 m<sup>2</sup>/g. En otro aspecto de la presente invención, el área superficial del sistema catalizador está en un intervalo de 200 m<sup>2</sup>/g a 500 m<sup>2</sup>/g. Aún, en otro aspecto de la presente invención, el área superficial del sistema catalizador está en un intervalo de 250 m<sup>2</sup>/g a 450 m<sup>2</sup>/g.

### Catalizadores

15 Como se indicó antes, se emplea un cocatalizador con el sistema catalizador con soporte de cromo de la presente invención. Los ejemplos de catalizadores útiles en la presente invención incluyen, pero sin limitación, uno o más compuestos de trialkilboro, uno o más compuestos de triarilboro, uno o más compuestos de alquilaluminio, y combinaciones de estos.

20 Los compuestos de trialkilboro son agentes efectivos para mejorar las propiedades del polímero y aumentar la actividad catalizadora durante la polimerización. Los ejemplos de compuestos de trialkilboro adecuados incluyen los que contienen de 1 a 12 átomos de carbono por grupo alquilo. Otro aspecto de la presente invención emplea compuestos de trialkilboro que contienen de 2 a 5 átomos de carbono por grupo alquilo. Los compuestos de trialkilboro que se pueden emplear en la presente invención incluyen, pero sin limitación, trimetilborano, trietilborano (TEB), tri-n-butilborano, tributilborano, tripropilborano, y combinaciones de estos.

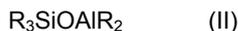
25 Los compuestos de triarilboro también se pueden emplear como un cocatalizador en la presente invención. Los ejemplos de compuestos de triarilboro adecuados incluyen, pero sin limitación, el trifenilborano y tribencilborano.

Los ejemplos de compuestos de alquilaluminio adecuados incluyen, pero sin limitación, a aquellos con la fórmula general (I):



30 En la fórmula (I), X es un hidruro, alcóxido, siloxano, o haluro; R' es un radical hidrocarbilo que tiene aproximadamente 1 a 12 átomos de carbono por grupo radical; y n es un número entero de 1 a 3. Tales compuestos de aluminio incluyen, pero sin limitación, el trimetilaluminio, trietilaluminio (TEA), cloruro de dietilaluminio (DEAC), epóxido de dietilaluminio (DEALE), tributilaluminio, y combinaciones de estos. En un aspecto de la presente invención, los compuestos de trialkilaluminio empleados son trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio y las combinaciones de estos. Los aluminóxanos son compuestos de alquilaluminio que también se puede emplear como cocatalizadores en la presente invención. Los ejemplos de aluminóxanos incluyen, pero sin limitación, el metilaluminóxano, propilaluminóxano, n-butilaluminóxano, e isobutilaluminóxano.

35 Asimismo, como se indicó anteriormente, los compuestos de alquilsiloxialuminio se identifican como compuestos de alquilaluminio que se pueden emplear como un cocatalizador de la presente invención. Además de los compuestos de alquilsiloxialuminio incluidos dentro del alcance de la fórmula (I) anterior, otros compuestos de alquilsiloxialuminio adecuados incluyen, pero sin limitación, los de la fórmula general (II):



40 En la fórmula (II), los grupos R pueden ser iguales o diferentes y se hallan en el intervalo de aproximadamente 1 a 12 átomos de carbono por grupo alquilo. Los compuestos de alquilsiloxialuminio incluyen, pero sin limitación, trietilsiloxialuminio dietilo, trimetilsiloxialuminio dietilo, tripropilsiloxialuminio dimetilo, y las combinaciones de estos. Los compuestos de trialkilsiloxialuminio preferidos en la presente incluyen, pero sin limitación, el trietilsiloxialuminio dietilo.

45 La cantidad total de compuesto(s) cocatalizador(es) de boro y/o aluminio usada está generalmente en un intervalo entre 0,1 a 100 partes en peso por 1000 partes en peso del sistema catalizador calcinado incorporado al reactor de polimerización. En un proceso en forma de partícula continua que usa un reactor de bucle único, por ejemplo, es conveniente introducir el cocatalizador como una corriente separada en el reactor, ya sea en forma continua o en pulsos, como una solución diluida en un hidrocarburo inerte, por ejemplo 0,1 por ciento en peso en isobutano. La concentración del cocatalizador también se puede expresar en partes por millón (ppm) sobre la base del diluyente usado en el reactor de polimerización. La concentración del/de los compuesto(s) cocatalizador(es) usualmente es en un intervalo entre 0,1 ppm a 20 ppm, sobre la cantidad del diluyente cargado o pesado. En un aspecto, la concentración de los compuesto(s) cocatalizador(es) está en un intervalo entre 0,5 ppm a 15 ppm. En otro aspecto, la concentración del compuesto cocatalizador está en un intervalo entre 0,5 ppm a 10 ppm. Aún, en otro aspecto, la concentración del

compuesto cocatalizador está en un intervalo entre 0,5 ppm a 7 ppm. Incluso, en otro aspecto, la concentración del compuesto cocatalizador está en un intervalo entre 2 ppm a 12 ppm.

### Reactantes

Los sistemas catalizadores de la presente invención se pueden usar para polimerizar etileno y 1-hexeno.

5 Generalmente, se puede añadir 1-hexeno al reactor de polimerización, o zona del reactor, en una cantidad en un intervalo de 1 a 20 por ciento en peso basado en el peso del monómero. En otro aspecto de la invención, generalmente se puede añadir en un intervalo de 7 a 18 por ciento en peso basado en el peso del monómero. Aún, en otro aspecto de la invención, generalmente está presente en la zona de reacción en un intervalo de 10 a 16 por ciento en peso basado en el peso del monómero. La cantidad de 1-hexeno se puede ajustar para producir un copolímero que  
10 tiene las propiedades físicas más deseadas.

15 Cuando se desean los polímeros de etileno, se puede añadir 1-hexeno al reactor de polimerización, o zona del reactor, en una cantidad en un intervalo de 0,1 a 20 por ciento en peso del diluyente de hidrocarburo a fin de producir un polímero que tiene las propiedades físicas más deseadas. En forma alternativa se puede añadir en un intervalo de 0,3 a 10 por ciento en peso basado en el peso del diluyente. Aún, puede estar presente en la zona de reacción en un intervalo de 0,7 a 5,0 por ciento en peso basado en el peso del diluyente. Al variar la relación de etileno a 1-hexeno en el reactor, se puede controlar la densidad del polímero. Además, el peso molecular del polímero se puede controlar por varios medios conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, ajustar la temperatura, introducir o variar la cantidad de hidrógeno presente, o variar los compuestos del sistema catalizador.

### Polimerización

20 La polimerización se puede realizar de una manera conocida por los expertos en la técnica, tal como en condiciones de polimerización en fase gaseosa, solución, multireactor, o suspensión para efectuar la polimerización. Se puede utilizar un reactor agitado para un proceso discontinuo o la reacción se puede realizar en forma continua en un reactor de bucle, tal como un reactor de bucle individual, o en un reactor agitado continuo. Una técnica de polimerización fácilmente utilizable en la presente invención es la que se denomina condiciones de polimerización en  
25 forma de partículas o suspensión, usando un reactor de bucle. En tales condiciones, la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que un polímero se hincha o entra en solución. Los procesos de polimerización en suspensión pueden ser muchos más sencillos de operar y mantener que otros procesos de polimerización, en los que un producto de polímero producido por un proceso en suspensión se puede recuperar mucho más fácilmente. Tales técnicas de polimerización son bien conocidas en la materia y se divulgan, por ejemplo, en Norwood, Patente U.S. Núm. 3.248.179. Por ejemplo, dos técnicas de polimerización que se pueden emplear en la presente invención para el proceso en suspensión son las que emplean un reactor de bucle del tipo descrito en Norwood y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados ya sea en serie, paralelo, o combinaciones de estos en los que las condiciones de reacción pueden ser diferentes en los diferentes reactores.

35 El proceso en suspensión generalmente se realiza en un diluyente inerte (medio), tal como, por ejemplo, una parafina, cicloparafina y/o hidrocarburo aromático. Un diluyente inerte que se puede emplear en la presente invención es un alcano que tiene menos de 12 átomos de carbono por molécula, para la operación del reactor y el producto de polímero óptimos. Los ejemplos de diluyentes incluyen, pero sin limitación, el propano, n-butano, isobutano, n-pentano, 2-metilbutano (isopentano) y sus mezclas. El isobutano es un diluyente económicamente eficiente debido al bajo costo y facilidad de uso. Los ejemplos del uso de isobutano como diluyente en los procesos de polimerización en suspensión se pueden hallar en las Patentes U.S. Nos. 4.421.341; 4.501.885; 4.613.484; 4.737.280; y 5.597.892. Estas técnicas proporcionan una eficiente polimerización del etileno, por ejemplo, etileno y una mono-1-olefina diferente, tal como una alfa-1-olefina, o polipileno.

45 La temperatura del reactor de polimerización, o zona de reacción, está usualmente en un intervalo de 80°C a 110°C (212°F), aunque se pueden usar temperaturas superiores o inferiores. En otro aspecto de la presente invención, la temperatura está en un intervalo de 90°C (194°F) a 107°C (225°F). Aún, en otro aspecto de la presente invención, la temperatura está en un intervalo de 95°C (203°F) a 105°C (221°F).

50 Las presiones del proceso en suspensión pueden variar de 0,76 - 7,6 MPa (100 psia a 1000 psia). En otro aspecto de la presente invención, las presiones pueden variar en un intervalo de 1380 kPa a 7830 kPa. Aún, en otro aspecto de la presente invención, la zona de reacción se mantiene a una presión en un intervalo de 2070 kPa a 4140 kPa para alcanzar los óptimos parámetros operativos del reactor y el producto polimérico resultante.

55 El sistema catalizador se mantiene en suspensión y se pone en contacto con el monómero y comonómero(s) a una presión suficiente para mantener el medio y al menos una porción del monómero y comonómero(s) en la fase líquida. El medio y la temperatura en consecuencia se seleccionan de modo que el polímero o copolímero se produce como partículas sólidas y se recupera en esta forma. Las concentraciones del sistema catalizador en el reactor pueden ser tales que el contenido del sistema catalizador varía de 0,0005 a 1 por ciento en peso basado en el peso del contenido del reactor. Durante la producción de los polímeros de etileno, las concentraciones del sistema catalizador en el reactor pueden ser tales que el contenido del sistema catalizador varía de 0,0005 a 0,05 por ciento en peso basado en el peso de los contenidos del reactor.

### Descripción del polímero

Los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención son mucho más fáciles de procesar que los polímeros producidos en procesos de polimerización convencionales. Adicionalmente, los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención pueden tener distribuciones de pesos moleculares extremadamente amplias y pueden tener excelentes características para aplicaciones de cañerías de alta rigidez.

El índice de fusión de carga alta (HLMI) de los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención usualmente está en un intervalo de 2 g/10 minutos a 20 g/10 minutos. En forma adicional, los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención pueden tener un HLMI en un intervalo de 3 g/10 minutos a 15 g/10 minutos. Además, el HLMI del producto polimérico está en un intervalo de 5 g/10 minutos a 10 g/10 minutos. Con respecto a los polímeros de etileno obtenidos de acuerdo con la presente invención, el HLMI usualmente está en un intervalo de 0,1 g/10 minutos a 20 g/10 minutos. Incluso los polímeros de etileno pueden tener un HLMI en un intervalo de 1 g/10 minutos a 10 g/10 minutos. Aun también, el HLMI del producto polimérico de etileno está en un intervalo de 1,5 g/10 minutos a 7 g/10 minutos.

Los polímeros de la presente invención tienen una amplia distribución de peso molecular que se evidencia por la polidispersión, o peso molecular promedio ponderado dividido por el peso molecular promedio numérico ( $M_w/M_n$ ). En general, la relación de  $M_w/M_n$  para los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención es de al menos 50. En otro aspecto de la presente invención, la relación de  $M_w/M_n$  para los polímeros de la invención es mayor de 80. Aún, en otro aspecto de la presente invención, la relación de  $M_w/M_n$  para los polímeros de la invención es mayor de 100. Aún, en otro aspecto de la presente invención, la relación de  $M_w/M_n$  para los polímeros de la invención es mayor de 140 con un límite superior de 500. Los polímeros de la presente invención también tienen un intervalo de densidad muy estrecho, usualmente en un intervalo de 0,945 g/cc a 0,955 g/cc. En forma adicional, los polímeros de la presente invención se pueden producir con una densidad en un intervalo de 0,947 g/cc a 0,953 g/cc. Además, los polímeros de la presente invención se pueden producir con una densidad en un intervalo de 0,948 g/cc a 0,952 g/cc.

En forma específica, para los copolímeros de etileno producidos de acuerdo con la presente invención, usualmente la relación  $M_w/M_n$  es al menos de 40. Los copolímeros de etileno producidos de acuerdo con la presente invención pueden tener una relación  $M_w/M_n$  mayor de 50. Además los copolímeros de etileno producidos de acuerdo con la presente invención pueden tener una relación  $M_w/M_n$  mayor de 60.

Los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención también tienen valores altos de resistencia al crecimiento lento de la fisura PENT. En general, el polímero tiene un valor de PENT de más de 750 horas. Sin embargo, los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención pueden tener valores de PENT mayores de 1000 horas, mayores de 1500 horas, mayores de aproximadamente 1800 horas y mayores de 2000 horas.

Los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención tienen una distribución de ramificaciones única. Hasta ahora, los polímeros producidos a partir del proceso que emplea catalizadores de cromo convencionales tienen un contenido de ramificaciones, o cantidad de comonomero incorporado, que disminuye con el peso molecular creciente del polímero. En contraste, los polímeros de la presente invención tienen un contenido de ramificaciones que no disminuye con el peso molecular creciente. Además, los polímeros de la presente invención tienen un contenido de ramificaciones de cadena corta que es sustancialmente compatible con el peso molecular del polímero de un peso molecular de  $10^4$  y superior, al menos hasta  $10^7$ . En general, estos polímeros de la invención se caracterizan por tener una concentración alta de ramificación en el intervalo de peso molecular de más de un millón. El producto polimérico en general tiene más de 0,5 ramificación de cadena corta por mil carbonos (SCB/1000C) a peso molecular de un millón (PM). Por otra parte, el polímero puede tener más de 1 SCB/1000C con un peso molecular de un millón (PM). Aún adicionalmente, el producto polimérico puede tener más de 1,5 SCB/1000C con un peso molecular de un millón (PM).

El polímero de la invención también se puede caracterizar por tener una concentración alta de ramificación en el intervalo de peso molecular de más de diez millones. El producto polimérico en general tiene más de 0,5 ramificación de cadena corta por mil carbonos (SCB/1000C) con un peso molecular de diez millones (PM). Además, el polímero puede tener más de 1 SCB/1000C con un peso molecular de diez millones (PM). Aún adicionalmente, el producto polimérico puede tener más de 1,5 SCB/1000C con un peso molecular de diez millones (PM).

Los polímeros de la presente invención en forma adicional se caracterizan por tener un peso molecular relativamente alto. En general, estos polímeros de la invención tienen un peso molecular promedio ponderado ( $M_w$ ) en un intervalo de 300.000 g/mol a 1 millón g/mol. Además, los polímeros de la presente invención pueden tener un  $M_w$  en un intervalo de 350.000 g/mol a 750.000 g/mol. Aún adicionalmente, los polímeros de la presente invención pueden tener un  $M_w$  en un intervalo de 400.000 g/mol a 600.000 g/mol. Aún también, los polímeros de la presente invención pueden tener un  $M_w$  en un intervalo de 450.000 g/mol a 550.000 g/mol.

A pesar del peso molecular alto, los polímeros de la presente invención son únicos ya que tienen una viscosidad de fundido relativamente baja a tasas de cizallamiento relativamente bajas, en comparación con los polímeros derivados de catalizadores convencionales basados en cromo. Sin desear estar limitado excesivamente por la teoría, se considera que estas combinaciones únicas de peso molecular alto y baja viscosidad de fundido se deben a que el polímero tiene poca o ninguna ramificación de cadena larga en comparación con los polímeros convencionales

derivado de cromo. Una medida de esta característica es la viscosidad de fundido a cizallamiento cero, que se extrapola de una curva de reología a 190°C. Algunas veces llamada  $\eta(0)$ , la viscosidad a cizallamiento cero se puede obtener por el ajuste de la ecuación de Carreau-Yasuda a la viscosidad experimental derivada a 190°C en función de la velocidad de cizallamiento. Ver R. Byron Bird, Robert C. Armstrong, y Ole Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, (John Wiley & Sons, New York, 1987). Algunas veces, durante la extrusión de varios tipos de cañerías, se desea que la viscosidad de cizallamiento baja no sea demasiada grande. De otro modo pueden resultar ciertos problemas de fusión y otros de moldeado. En este aspecto los polímeros de la presente invención tienen una  $\eta(0)$  menor de  $5 \times 10^7$  pa-seg. En otro aspecto de la presente invención, los polímeros tienen una  $\eta(0)$  menor de  $2,5 \times 10^7$  pa-seg. Aún, en otro aspecto de la presente invención, los polímeros tienen una  $\eta(0)$  menor de  $1,5 \times 10^7$  pa-seg. Aún, en otro aspecto de la presente invención, los polímeros tienen una  $\eta(0)$  menor de  $1 \times 10^7$  pa-seg.

Alternativamente, en otras aplicaciones, se desean altas viscosidades de fundido con velocidades de cizallamiento bajas. Esto es particularmente cierto en las aplicaciones de cañería de diámetro grande donde la cañería se puede "hundir" o deformar debido al efecto de gravedad durante el período de enfriamiento lento. Para estas aplicaciones, a mayor viscosidad de cizallamiento cero, mayor resistencia del polímero fundido a la llamada deformación por "hundimiento". Para las aplicaciones que requieren resistencia al hundimiento, los polímeros de la presente invención en general tienen una  $\eta(0)$  mayor de  $1 \times 10^6$  pa-seg. En otro aspecto de la invención, los polímeros de la presente invención tienen una  $\eta(0)$  mayor de  $5 \times 10^6$  pa-seg. Aún, en otro aspecto de la invención, los polímeros de la presente invención tienen una  $\eta(0)$  mayor de  $1 \times 10^7$  pa-seg. Aún, en otro aspecto de la invención, los polímeros de la presente invención tienen una  $\eta(0)$  mayor de  $2 \times 10^7$  pa-seg.

A pesar del peso molecular alto, y la viscosidad de fundido de cizallamiento a veces alta, los polímeros de la presente invención también se caracterizan por tener una viscosidad de fundido relativamente baja a velocidades de cizallamiento altas. Debido a que la extrusión en la cañería se realiza a velocidades de cizallamiento relativamente altas, es conveniente una baja viscosidad de fundido de cizallamiento alta porque el polímero fundido fluye más fácilmente durante las operaciones de moldeado. En general, los polímeros de la presente invención tienen una viscosidad de fundido menor de  $6 \times 10^3$  pa-seg a 100/seg de velocidad de cizallamiento, llamada  $\eta(100)$ . En otro aspecto de la presente invención, los polímeros de la presente invención tienen una  $\eta(100)$  menor de  $3 \times 10^3$  pa-seg. Aún, en otro aspecto de la presente invención, los polímeros de la presente invención tienen una  $\eta(100)$  menor de  $2 \times 10^3$  pa-seg.

Otra característica distintiva de estos polímeros exclusivos de la invención es la distribución estrecha del tiempo de relajación. La amplitud de la distribución del tiempo de relajación, algunas veces llamada parámetro CY-a, también se puede derivar de la ecuación de Carreau-Yasuda mencionada antes, cuando se aplica a los datos de viscosidad de fundido obtenidos a 190°C en función de la velocidad de cizallamiento. CY-a es usualmente mayor que en los polímeros de similar peso molecular derivados de los catalizadores convencionales de cromo. En general, el valor de CY-a de estos polímeros de la invención es mayor de 0,2. En otro aspecto de la presente invención, los polímeros tienen un CY-a mayor de 0,25. Aún, en otro aspecto de la presente invención, los polímeros tienen un CY-a mayor de 0,3.

Un rasgo distintivo adicional de estos polímeros de la invención es que ellos se extruyen en cañerías que satisfacen los estándares estrictos de las típicas clasificaciones de celda PE-100, MRS 10, o ASTM D3350 345566C. Esto incluye la prueba de tensión circunferencial y propagación rápida de la fisura, o prueba S4, (ver ISO/TC 138/SC 4 Partes 1 & 2 de fecha 01-01-08).

## 40 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar adicionalmente la invención y no se interpretan como limitación excesiva del ámbito de la invención. Estos ejemplos ilustran los diversos aspectos de la presente invención; que incluyen una descripción de la preparación del sistema catalizador, el uso del sistema catalizador en un proceso de polimerización para producir la resina deseada, las propiedades físicas de esta resina, y su uso para obtener una cañería de diámetro grande clasificada como PE-100.

### Preparación de catalizador de cromo/aluminofosfato

El sistema catalizador de aluminofosfato se preparó a partir de una alúmina comercial fabricada por W. R. Grace bajo el nombre de "Alúmina A". Este material es sustancialmente todo alúmina después de la calcinación a aproximadamente 600°C, que tiene un volumen de poro de aproximadamente 1,5 cc/g y un área superficial de aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g. En la preparación de un lote típico de catalizador, aproximadamente 136,2 kg (300 libras) de Alúmina A se calcinó al pasarlo a través de un conjunto calcinador giratorio a aproximadamente 750°C en un flujo de nitrógeno de contracorriente. En un tanque de mezcla equipado con agitador mecánico, se añadieron aproximadamente 408,6 kg de metanol anhidro, seguido por aproximadamente 4,08 kg de bifluoruro de amonio y 20,88 kg de ácido fosfórico 85%. Esta mezcla se agitó hasta que se volvió una solución homogénea. Después de calcar, la alúmina se colocó en un mezclador mecánico al que también se añadió la solución metanólica anterior. La suspensión resultante se agitó durante aproximadamente dos horas, después de lo cual se añadió 17,7 kg de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Esta mezcla se agitó durante aproximadamente otras dos horas, después de lo cual se aplicó calor para evaporar el disolvente metanol. La agitación suave continuó hasta que la mayor parte se había eliminado. El polvo resultante luego se transfirió a una estufa de vacío donde se calentó a aproximadamente 60°C durante aproximadamente 12 horas para eliminar casi todo

el metanol residual. A partir de este momento, el catalizador se pasó a través de un tamiz de malla 30 para eliminar algunos aglomerados grandes.

#### Medición de propiedades de la resina

5 El análisis de los polímeros resultantes se realizó de acuerdo con los siguientes procedimientos. La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) sobre una muestra moldeada por compresión, se enfrió a aproximadamente 15°C por hora, y se acondicionó a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, durante aproximadamente 40 horas de acuerdo con ASTM D1505-68 y ASTM D1928, condición C.

El índice de fusión de carga alta (HLMI) se determinó en gramos de polímero por 10 minutos (g/10 min) de acuerdo con ASTM D1238, Condición 190/21,6, a 190°C con un peso de 21,600 gramos.

10 El índice de fusión (MI) se determinó en gramos del polímero por diez minutos de acuerdo con ASTM D1238, condición 190/2,16, a 190°C con un peso de 2,160 gramos.

Los valores de la resistencia al crecimiento lento de la fisura PENT se obtuvieron a 80°C (176°F) de acuerdo con ASTM F1473 (2001).

15 Los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares se obtuvieron usando una unidad de cromatografía de temperatura alta PL 220 SEG (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 ml/minuto a una temperatura de aproximadamente 145°C. El BHT (2,6-di-ter-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,5 g/l se usó como un estabilizante en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 µL con una concentración de polímero nominal de 1,5 mg/ml. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo mediante calentamiento a aproximadamente 150°C durante aproximadamente 5 horas con agitación suave, ocasional. 20 Posteriormente, la muestra se mantuvo a aproximadamente 130°C durante aproximadamente 18 horas (toda la noche) después de cual se recalentó a aproximadamente 150°C durante aproximadamente 2 horas antes de la inyección. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7,8x300 mm) y se calibraron con un estándar de polietileno lineal amplio (Phillips Marlex® BHB 5003) para lo cual se ha determinado el peso molecular.

25 Las distribuciones de pesos moleculares y los perfiles de ramificaciones se obtuvieron a través de cromatografía de exclusión por tamaño usando un detector FTIR. Las condiciones cromatográficas son las que se describieron anteriormente, y el volumen de inyección de la muestra fue de 500 µl. Las muestras se introdujeron al detector de FTIR por medio de una línea de transferencia calentada y la celda de flujo (ventanas KBr, 1 mm de camino óptico, y ca. 70 µl de volumen de celda). Las temperaturas de la línea de transferencia y la celada de flujo se mantuvieron a 143 ± 1°C y 140 ± 1°C, respectivamente. El espectrómetro Perkin Elmer FTIR (PE 2000) equipado con un 30 detector de telurio de cadmio de banda estrecha (MCT) se usó en estos estudios.

Todos los espectros se obtuvieron usando el programa de computación Perkin Elmer Timebase. Los espectros umbral del disolvente TCB se obtuvieron antes de cada corrida. Se midieron todos los espectros IR con una resolución de 8 cm<sup>-1</sup> (16 barridos). Se generaron cromatogramas usando el valor cuadrático medio de la absorbancia respecto de la región espectral de 3000-2700 cm<sup>-1</sup> (es decir, FTIR sirve como detector de concentración). Los cálculos de los pesos 35 moleculares se obtuvieron como se describió previamente usando un estándar de polietileno (PE) de peso molecular amplio. Ver Jordens K, Wilkes GL, Janzen J, Rohlfing DC, Welch MB. Polymer 2000;41:7175. Los espectros de bandas de tiempo individuales del cromatograma se analizan posteriormente para los niveles de ramificación del comonomero usando técnicas quimiométricas. Todos los espectros de calibración se tomaron en concentraciones de muestra que excedían mucho lo que se necesitaba para una buena señal a ruido (es decir, > 0,08 mg/ml en el detector).

40 La determinación de la ramificación se obtuvo de la siguiente manera. Los estudios de calibración y verificación se realizaron con fracciones del gradiente del disolvente que tienen una distribución de peso molecular estrecha ( $M_w/M_n$  ~1,1 a 1,3). Estas fracciones estaban compuestas de homopolímeros de polietileno o copolímeros de etileno de 1-buteno o 1-hexeno y alcanos de peso molecular bajo. El contenido total de metilo de estas muestras varió de 1,4 a 82,7 metilos por 1000 carbonos totales. El contenido de metilo de las muestras se calculó  $M_n$  o se midió usando la 45 espectroscopia de RMN de C-13. Los espectros de RMN de C-13 se obtuvieron en muestras de 15% en peso de TCB usando una corrida del espectrómetro 500 MHz Varian Unity a 125°C como se describió previamente. Ver Randall JC, Hsieh ET, RMN and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure, ACS Symposium Series 247, J. C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington DC, 1984. El contenido de metilo cada 1000 carbonos por RMN se obtuvo multiplicando (X 1000) la relación entre las señales de metilo totales y la señal de intensidad total.

50 Se generó una curva de calibración de cuadrados mínimos parciales (PLS) usando un programa de computación quimiométrico Pirouette (Infometrix) para correlacionar los cambios en los espectros de absorción FTIR con valores de RMN calculados o medidos para metilos/1000 carbonos totales para las 25 muestras. Los espectros de absorción FTIR usados en el modelo de calibración se obtuvieron como espectros co-añadidos recolectados a través de la muestra completa. Solo una porción de la región espectral (2996 y 2836 cm<sup>-1</sup>) se usó en la etapa de calibración a fin 55 de minimizar los efectos de la absorción del disolvente residual. El preprocesamiento de los datos del espectro incluyó la normalización del área, tomando el primer derivado de los espectros y la media que centra los datos. Se calculó un modelo de calibración de tres componentes y se optimizó usando el proceso de validación cruzada (RSQ=0,999, SEV=0,5). La detección de valores atípicos para las mediciones individuales se generó a partir de los valores de

probabilidad obtenidos mediante el programa de computación quimiométrico Pirouette. Las muestras que tienen probabilidades > 0,99 se consideraron valores atípicos.

Los niveles de ramificación de cadena corta se calcularon por la sustracción de las contribuciones del extremo de la cadena de metilo. El número de extremos de cadena de metilo ( $N_E$ ) se calculó usando la ecuación

$$N_E = (14000)(2 - V_{CE})/M$$

En esta ecuación,  $V_{CE}$  es el número de extremos de cadena terminados en vinilo y  $M$  es el peso molecular calculado para un trozo particular del MWD. Normalmente, la terminación de las resinas catalizadas con cromo produce la formación de un resto vinilo. Ver Witt, DR. *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*. Jenkins AD, Ledwith A. Eds. Ch 13. John Wiley y Sons. New York. 1974. A la inversa, los extremos de la cadena de metilo se forman en la etapa de terminación de la cadena de las resinas catalizadas con Zeigler-Natta. Ver Lenz, RW. *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*. Ch 15. John Wiley y Sons. New York. 1967. En consecuencia, en la ecuación anterior a  $V_{CE}$  se le asigna 1 para las resinas catalizadas con cromo y 0 para resinas catalizadas con Zeigler-Natta. Asimismo, se hace la suposición de que los tipos de grupos del extremo (es decir, metilo o vinilo) quedan fijos en toda la distribución de peso molecular. A los valores negativos para metilos/1000 carbonos totales que pueden obtenerse como resultado de la corrección respecto de los extremos de la cadena de metilo a niveles de ramificación bajos se les da valores de cero. Otros detalles del procedimiento se pueden hallar en *Polymer* 2002:43:159, por DesLauriers PJ, Rohlfing DC, y Hsieh ET.

Las mediciones de reología se obtuvieron de la siguiente manera: Las muestra para las mediciones de viscosidad se moldearon por compresión a 182°C durante un total de tres minutos. Las muestras se dejaron fundir a una presión relativamente baja durante un minuto y luego se sometieron a una presión de moldeado alta durante dos minutos adicionales. Las muestras moldeadas luego se templaron en una prensa fría (temperatura ambiente). Discos de 2 mm x 25,4 mm de diámetro se extrajeron de los trozos moldeados para la caracterización reológica. Las muestras esponjosas se estabilizaron con BHT al 0,1% en peso disperso en acetona y luego se secaron al vacío antes del moldeado.

Las mediciones de cizallamiento oscilatorio con tensión baja se realizaron en un reómetro Rheometrics Inc. RMS-800 o ARES usando una geometría de placa paralela respecto de un intervalo de frecuencia angular de 0,03 - 100 rad/s. La cámara de ensayo del reómetro se cubrió con nitrógeno a fin de minimizar la degradación del polímero. El reómetro se precalentó a la temperatura inicial del estudio. Después de la carga de la muestra y después del equilibrio térmico, los especímenes se aplastaron entre las placas a un espesor de 1,6 mm y el exceso se recortó. Transcurrió un total de aproximadamente 8 minutos entre el momento en que se insertó la muestra entre las placas y el momento en que comenzó el barrido de frecuencia.

Las tensiones en general se mantuvieron en un valor único a lo largo del barrido de frecuencia, pero se usaron valores más grandes para las muestras de viscosidad baja para mantener un torque medible. Los valores de tensión menor se usaron para las muestras de viscosidad alta para evitar la sobrecarga del transductor del torque y mantenerse dentro de los límites viscoelásticos lineales de la muestra. El instrumento reduce automáticamente la tensión a frecuencias altas si es necesario impedir la sobrecarga del transductor del torque.

Estos datos se ajustaron a la ecuación de Carreau-Yasuda para determinar la viscosidad a cizallamiento cero ( $\eta_0$ ), tiempo de relajación ( $\tau$ ), y una medida de la amplitud de la distribución del tiempo de relajación (CY-a). Ver R. Byron Bird, Robert C. Armstrong, y Ole Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, (John Wiley & Sons, New York, 1987).

### **Extrusión de la cañería**

La extrusión de la cañería en los términos más simples se realiza fundiendo y transportando los pélets de polietileno a una forma particular (en general una forma anular), y solidificando esta forma durante un proceso de refrigeración. Existen numerosas etapas para extruir la cañería que incluyen las siguientes:

45 Materia prima (se supone cañería pigmentada)

La materia prima puede ser una resina de polietileno pre-pigmentada o puede ser una mezcla de polietileno natural y concentrado de color (denominado como "mezclas de sal y pimienta"). En América del norte, la materia prima más común para la extrusión de cañerías es "Mezclas de sal pimienta". En Europa y otras áreas del mundo, la materia prima más común para la extrusión de cañerías es la resina de polietileno pre-pigmentada.

50 Se realiza un rígido control a la materia prima para obtener el producto terminado apropiado (cañería) y las especificaciones finales del consumidor.

Extrusora

El sistema extrusor más común para la producción de una cañería es una extrusora de un solo tornillo.

El fin de la extrusora es fundir, transportar y homogenizar los pélets de polietileno.

Las temperaturas de extrusión normalmente varían de 178°C a 232°C de acuerdo con el diseño del tornillo de la extrusora y las propiedades de flujo del polietileno.

#### Matriz

5 El propósito de la matrices es el de distribuir el material fundido del polímero de polietileno homogéneo alrededor de un mandril sólido, que lo moldea en una forma anular.

Se pueden realizar ajustes a la salida de la matriz para tratar de compensar la flexión del polímero durante el resto del proceso.

#### Ajuste del tamaño de la cañería

10 A fin de que la cañería satisfaga los parámetros dimensionales apropiados, el ajuste del tamaño de la cañería es la próxima etapa del proceso.

Existen dos métodos para el ajuste del tamaño — vacío o presión. Ambos emplean técnicas diferentes y equipo diferente

#### Refrigeración

Las próximas etapas del proceso son enfriar la cañería y “congelar” en las dimensiones deseadas.

15 La refrigeración se logra mediante el uso de varios tanques de agua en los que la cañería externa se sumerge o el agua se pulveriza en el exterior de la cañería.

La cañería se enfría desde la superficie exterior a la superficie interior. La pared interior y las superficies interiores de la cañería pueden permanecer muy calientes durante un período de tiempo largo, ya que el polietileno es un mal conductor del calor.

20 Grabado, bobinado o corte

Las etapas finales del proceso de extrusión de la cañería son grabado, y bobinado o corte a medida.

#### Activación del catalizador

25 El catalizador descrito anteriormente se activó por calcinación en aire seco a 600°C. En un lote de activación típico, se añadieron 227 kg (500 lb) del catalizador al activador comercial que consiste en una placa porosa interior de 1,06 m (42 pulgadas) de diámetro del cilindro Inconel de aproximadamente 6 m de altura. El catalizador reposó en la placa porosa, a través de la cual se pasó aire seco a la velocidad de 6,1 cm/segundos (0,2 m/seg) a fin de fluidificar el lecho. La temperatura se elevó gradualmente a aproximadamente 600°C durante un período de 8-10 horas. Una vez que estuvo a 600°C, se dejó que el activador permaneciera a esta temperatura, a la vez que se fluidifica, durante aproximadamente otras 10 horas. El catalizador activado luego se enfrió a 300°C, a esta temperatura se extrajo el catalizador activado del activador. Durante las últimas 2-3 horas del período de enfriamiento, el aire de fluidificación se reemplazó con nitrógeno seco. Después de la eliminación del activador, el catalizador se conservó bajo nitrógeno en un recipiente hermético hasta su uso en el reactor de polimerización.

#### Polimerización

35 El catalizador activado descrito anteriormente se usó para catalizar la copolimerización del etileno y 1-hexeno para obtener los nuevos polímeros de la presente invención. El sistema del reactor usado fue de un reactor de bucle de tres patas de 0,6 m (24 pulgadas) de diámetro que contenía aproximadamente 102 m<sup>3</sup> (27000 galones) de la suspensión del polímero. El diluyente usado fue isobutano prepurificado y los contenidos del reactor se controlaron de modo que ellos fueran normalmente 38% en peso de polímero sólido y 62% en peso de reactantes y diluyente líquidos. El catalizador, etileno, 1-hexeno, isobutano, solución de trietilboro e hidrógeno se añadieron en forma continua al reactor. La temperatura del reactor se ajustó a 101°C. El polímero y el líquido se extrajeron continuamente mediante evaporación instantánea, en la cual un pequeño incremento de estos se venteó en un tanque de recolección grande. Los componentes líquidos luego se vaporizaron instantáneamente, con lo que el polvo del polímero quedó seco. La velocidad de producción fue de 1360 kg (30000 lb) de polímero producido por hora. El etileno fue suministrado a demanda para mantener esta tasa y una concentración de etileno disuelto en el diluyente de 3 a 4 por ciento en peso del contenido líquidos del reactor. El hidrógeno se suministró continuamente para mantener un índice de fusión de carga alta (HLMI) del polímero de 2,0 a 3,5, que dio como resultado una concentración en el reactor de 1,0 a 1,5 moles por ciento del contenido líquidos. El comonómero de 1-hexeno se suministró a demanda a fin de mantener una densidad del polímero de 0,950, que dio como resultado una concentración de 0,4 a 1,0 por ciento en peso de los contenidos líquidos del reactor. El trietilboro se añadió continuamente al reactor para mantener una concentración de 10 partes por millón en peso del contenido líquido del reactor. La productividad del catalizador fue 590 kg (1300 lbs) de polímero por kg (libra) del catalizador.

Después de que el polímero salió del reactor se purgó con nitrógeno a 50°C a 70°C durante aproximadamente dos horas para extraer las últimas trazas de la mezcla de reacción del hidrocarburo. Posteriormente se pelletizó en una extrusora continua comercial Warner-Pfleider ZSK con pequeña cantidad apropiada de antioxidantes. El índice de fusión de carga alta final fue 2,3 y se halló que la densidad es 0,950.

5 Se realizó un estudio del polímero de la invención del Ejemplo 1 y cuatro resinas de polietileno bimodales PE-100 disponibles en el comercio para comparar varias propiedades de las resinas respectivas. Los resultados se informan a continuación en la Tabla 1.

10 Se realizó otro estudio para comparar varias propiedades de la cañería formada a partir del polímero de la invención del Ejemplo 1 y una resina no PE-100 que tiene características de hundimiento comercialmente aceptables. Los resultados se informan a continuación en la Tabla 2. Las comparaciones de la Tabla 2 para la extrusión de la cañería muestran la versatilidad de la resina de la invención. Las cañerías de un diámetro máximo de 1,06 m (42 pulgadas) con un espesor de pared de 6,3 cm (2,5 pulgadas) y un diámetro mínimo de 5 cm (2 pulgadas) con un espesor de pared 0,45 cm (0,18 pulgadas) se han producido con éxito. La resina de la invención se compara con las resinas PE3408 típicas que se desempeñan bien en estos tamaños de cañerías. Las resinas PE3408 fueron un copolímero de etileno/1-hexeno de Chevron Phillips Chemical Company HD 943 que se obtuvieron con un catalizador de cromo convencional. Inicialmente, las resinas PE3408 se extruyeron para dar una cañería y a partir de este momento, la resina de la invención se extruyó a través de la misma matriz inicialmente con el mismo ajuste de matriz. Como se indica en la nota (3) de la Tabla 2, la matriz para la cañería de diámetro 1,06 m (42") no se había ajustado para estar fuera de la circularidad para acomodar el hundimiento de las resinas PE3408. Tras la extrusión de la resina de la invención del Ejemplo 1 a través de la matriz, la matriz se ajustó sustancialmente a una forma realmente circular, lo que indica que la resina de la invención no tenía o prácticamente no tenía hundimiento. Otras resinas de tipo PE-100, que son resinas de polietileno bimodales, no se pueden extruir con éxito para dar una cañería de 1,06 m (42") IPS DR 11 o sufren una grave desventaja para la velocidad de extrusión de la cañería debido a una generación excesiva de calor y posterior comba o hundimiento de la cañería. Si bien la resina de la invención del Ejemplo 1 produjo una cañería que se puede clasificar como cañería PE-100, que se describió anteriormente, las resinas PE-100 convencionales no se emplean para producir una cañería PE-100 de 1,06 m (42") de diámetro debido a sus características de hundimiento excesivo.

25 Para D2513 "Especificación estándar para cañería, tubería y accesorios termoplásticos de presión de gas", la excentricidad del espesor máximo de la pared es 12% y la ovalidad máxima es 5%. Los datos de la Tabla 2 muestran que la resina de la invención se incluye en estos intervalos para las cañerías de 1,06 m (42") y 5 cm (2").

### 30 Ejemplos 2-11 y Ejemplos de referencia 1-8

#### Preparación del catalizador

35 Se realizaron varias corridas en una escala de planta piloto que emplea el sistema catalizador de la presente invención. El procedimiento usado en el Ejemplo 1 para preparar el catalizador también se usó en estos ejemplos, excepto que la cantidad de ácido fosfórico añadido a la preparación se ajustó para variar la relación molar P/AI del catalizador resultante. Otras etapas fueron idénticas. La activación del catalizador se realizó de modo similar en un lecho fluidificado en aire a aproximadamente 600°C en todos los casos. Se cargaron 0,68 kg (1,5 lb) del catalizador a un cilindro de diámetro de 15,2 cm (6 pulgadas) con placa del distribuidor para la fluidificación. Se usó aire seco para fluidificar el catalizador ya que la temperatura se elevó a 600°C. Este proceso requirió ocho horas, y se dejó que el catalizador continuara fluidificando en aire seco a 600°C durante otras seis horas. El catalizador se lavó con nitrógeno seco durante el enfriamiento y luego se conservó bajo nitrógeno hasta estar listo para su uso.

#### Polimerización

45 Se prepararon polímeros de etileno en los Ejemplos 2-11 y ejemplos de referencia 1-8 en un proceso continuo de formación de partículas (también conocido como proceso en suspensión) poniendo en contacto el catalizador con el comonomero de etileno y 1-hexeno. Se usó como monómero etileno que se había secado sobre alúmina activada. Se usó como diluyente isobutano que se había desgasificado por fraccionamiento y secado sobre alúmina.

50 El reactor fue un bucle de cañería de 15,2 cm de diámetro lleno de líquido que tenía un volumen de 87 litros (23 galones). Se usó isobutano líquido como diluyente, y ocasionalmente se añadió algo de hidrógeno para regular el peso molecular del producto polimérico. La presión del reactor fue 4 Mpa (aproximadamente 580 psi). La temperatura del reactor varió en un intervalo de 90°C a 105°C como se indicó en cada experimento. El reactor se operó para tener un tiempo de reposo de 1,25 horas. Se añadió el catalizador a través de un alimentador de retención de bola circulante de 0,35 cc. En las condiciones del estado estacionario, la tasa de alimentación de isobutano fue aproximadamente 46 litros por hora, la tasa de alimentación de etileno fue aproximadamente 13,6 kg/horas (30 lbs/horas), y la tasa de alimentación de 1 hexeno varió para controlar la densidad del producto polimérico. La concentración del etileno en el diluyente fue 8-12 mol por ciento, indicado en cada experimento. El polímero se extrajo del reactor a la velocidad de 10,6 kg por hora (23 lb/hr) y se recuperó en una cámara de evaporación instantánea. Se usó un secador Vulcan para secar el polímero bajo nitrógeno a 60°C a 80°C.

Se usaron catalizadores, que incluyen trietilaluminio (TEA), trietilboro (TEB), y una mezcla de 3 partes en peso TEB y 1 parte en peso de TEA. La concentración total del cocatalizador varió de 2 ppm hasta 14 ppm, como se indica en cada ejemplo, expresado con referencia al diluyente isobutano. Para impedir la acumulación estática en el reactor, usualmente también se añadió una pequeña cantidad (<5 ppm del diluyente) de un agente antiestático comercial, comercializado como Stadis 450.

#### Prueba de la resina

Se determinaron los pesos moleculares, perfiles de ramificación, y reología del polímero como se describió anteriormente. La cañería se obtuvo de aproximadamente 4,54 cm de diámetro en una extrusora de 4,5 cm a t 210°C.

#### Discusión de los resultados

Las Tablas 3 y 4 muestran los resultados de la prueba de resina y la cañería de 12 resinas experimentales diferentes obtenidas en la planta piloto con el catalizador de la invención. Como se indica en las Tablas 3 y 4, se variaron el tipo y cantidad del cocatalizador, temperatura del reactor y otras variables de reacción, y la relación molar del catalizador P/Al. La prueba de tensión circunferencial se muestra para tres temperaturas diferentes, junto con los requerimientos ISO correspondientes necesarios para la certificación PE-100. Como se indica en las Tablas 3 y 4, se obtuvieron muchos valores de casos con exceso considerable de los valores de calificación de PE-100. También se obtuvieron pruebas con valores de PENT extremadamente altos y se informan en las Tablas 3 y 4.

La Tabla 5 muestra otra serie de resinas experimentales que se obtuvo con el mismo sistema catalizador. En estas corridas el catalizador tuvo una relación molar P/Al de 0,08 y se activó a 600°C. La temperatura del reactor fue 100°C (213°F), el cocatalizador fue TEB, y se añadió etileno para mantener 10% en mol en el reactor. Se añadió 1-hexeno al reactor a 0,36 a 0,45 kg/hr (0,8-1 lb/hr) y etileno a 10,2 kg/hr (22,5 lb/hr). Si bien estas resinas no se extruyeron para dar cañerías, se obtuvieron las propiedades físicas, y la Tabla 5 se presenta para demostrar los parámetros de CY-a alta que se pueden originar del sistema catalizador de la presente invención. Como se describió antes, CY-a varía inversamente con la amplitud reológica, o la amplitud de la distribución del tiempo de relajación. El CY-a bajo indica una amplitud mayor. Los catalizadores de cromo convencionales en general producen resinas que tienen CY-a entre 0,1 y 0,2, y ocasionalmente se obtienen valores de CY-a tan altos como 0,22. Sin embargo, como se indica en las Tablas 3 y 5, y en especial en la Tabla 5, el sistema catalizador de la presente invención produce valores de CY-a extraordinariamente altos para un catalizador de cromo. En general CY-a disminuye a medida que aumenta el peso molecular y a medida que se amplía la amplitud cromatográfica ( $M_w/M_n$ ). Esto hace a los valores de CY-a de las Tablas 3, 4, y 5 más destacados, porque las resinas de la presente invención abarcan la amplitud cromatográfica ( $M_w/M_n$ ) previamente imposible de obtener y se obtuvieron con peso molecular extremadamente alto. No obstante, se considera que las resinas de la presente invención dan valores de CY-a altos que son superiores a los de las resinas producidas con catalizadores convencionales basados en cromo. Estos datos aparentemente contradictorios, es decir, amplitud cromatográfica extrema combinada con estrechez reológica extrema, se interpretan nuevamente como una evidencia de que estas resinas carecen de ramificación de cadena larga en una medida sin precedentes.

Con referencia a las Figuras 1 y 2, se determinaron los pesos moleculares promedios numéricos ( $M_w/M_n$ ) a varios pesos moleculares del polímero para los polímeros de la invención de los Ejemplos 1 y 19. Además, se determinaron las ramificaciones de cadena corta por 1000 carbonos (SCB/1000C) para estos polímeros a varios pesos moleculares del polímero. Como se muestra en las Figuras 1 y 2, se graficaron los  $M_w/M_n$  y SCB/1000C, indicados como SCB/1000TC, para los polímeros de la invención de los Ejemplos 1 y 11 respectivamente, con respecto al peso molecular del polímero. Ambas figuras indican que los polímeros de la presente invención tienen un perfil de ramificación de cadena corta plano o sustancialmente plano a través de un perfil de peso molecular amplio. Esto indica que la ramificación de cadena corta de los polímeros de la presente invención permanece sustancialmente constante a través de un intervalo amplio de pesos moleculares.

Con referencia a la Figura 3, se determinaron las viscosidades de fundido y las velocidades de cizallamiento y se examinaron para los polímeros de la invención de los Ejemplos 1 y 11. Como se muestra en la figura, la viscosidad de fundido se graficó con respecto a la tasa de cizallamiento para producir las curvas respectivas. Como se indica en la Figura 3, cada polímero de la invención tiene una tasa de cizallamiento alta a una viscosidad de fundido baja y, en contraste, una tasa de cizallamiento baja a una alta viscosidad de fundido. Como polímero para extruir, es conveniente que el polímero tenga una tasa de cizallamiento alta con una viscosidad de fundido baja debido a la facilidad del polímero para pasar a través de la matriz. Sin embargo, para contribuir a la prevención o reducción del hundimiento después de que el polímero pasa a través de la extrusora, es conveniente que el polímero tenga una velocidad de cizallamiento alta con una viscosidad de fundido baja. La Figura 3 ilustra que los polímeros de la presente invención tienen ambas propiedades deseables para la producción de cañería PE-100.

**TABLA 1 Propiedades de la cañería comercial para las resinas PE-100**

Propiedad	Marlex® H516B	Resina de la invención del Ejemplo 1	Dow GDA-2490	Atofina Fina- thene® XS- 10B	BP Solvay Eltex® TUB121
MI, g/10 min.	0,08	0,0	0,07	0,07	0,07
HLMI, g/1 min.	7,1	2,1	7,0	10,1	8,8
Densidad, g/cc	0,962	0,950	0,949	0,960	0,959
Densidad, g/cc (natural calculadal)	0,952			0,951	0,950
Contenido de negro de humo,% en peso	2,4	0	0	2,4	2,2
Datos de reología					
Eta 0/seg	2,07E+05	1,82E+07	2,08E+05	3,31E+05	2,34E+05
Eta a 0,1/seg	7,23E+04	3,57E+05	8,10E+04	8,18E+04	8,42E+04
Eta a 100/seg	2,46E+03	2,56E+03	1,76E+03	2,11E+03	2,24E+03
Tau Eta	1,2	432	5,4	2,8	2,0
Propiedades de tensión					
Tensión de producción, MPa					
Tensión en la ruptura, MPa	26,5	25,9	26,2	26,8	25,7
Elongación en la ruptura, %	36,0	29,7	35,2	32,4	35,9
	720	670	700	700	740
Módulo de flexión, 2%	936	846	884	912	886
Secante MPa (psi)	(135700)	(122700)	(128200)	(132200)	(128500)
Datos de SEG típicos para la resina natural					
Mn (g/mol)	16.000	7.500			
Mw (g/mol)	280.000	490.000			
Mz (g/mol)	1.600.000	3.500.000			
Mw/Mn	18	65			
PENT, horas	>1100	>1000	3360	>2180	>2300

**TABLA 2 Datos de procesamiento de extrusión de cañería comercial**

Propiedades de extrusión	Resina de la invención del Ejemplo 1	Resina calificada por presión PE3408 en fase gaseosa comercial
Velocidad de producción, kg/hr (lb/hr)	782 (1725)	771 (1700)
Tamaño de la cañería	42" IPS DR 17	42" IPS DR 17
% de ovalidad (1)	2,5	2,2
Excentricidad del espesor de pared, % (2)	9,9	5,6
Tamaño de la extrusora de la cañería	6"	6"
Extrusora L/D	30:1	30:1
Observaciones	(3)	
Propiedades de extrusión	Resina de la invención del Ejemplo 1	Resina calificada por presión PF PE3408 comercial
Velocidad de producción, kg/hr (lb/hr)	354 (780)	363 (800)
Tamaño de la cañería	2" IPS DR 11	2" IPS DR 11
% de ovalidad (1)	0,54	0,51
Excentricidad del espesor de pared, % (2)	3,5	2,2
Tamaño de la extrusora de la cañería	4,5"	4,5"
Extrusora L/D	30:1	30:1

(1) El % de ovalidad definido en ASTM D2513 es  $[(OD\ máximo - OD\ mínimo) / (OD\ mínimo + OD\ máximo)] \times 200$

(2) La excentricidad del espesor de pared (E) definido en ASTM D2513 es  $[(A-B) / A] \times 100$  donde A es espesor de pared máximo y B espesor de pared mínimo

5 (3) El hundimiento entre la cara de la matriz y el ajuste de tamaño de la manga fue notablemente menor y requirió un ajuste de la matriz a una forma sustancialmente circular, lo que indica que no tenía o prácticamente no tenía hundimiento.

TABLA 3

Ejemplo	Ref. 1	Ref. 2	2	3	4	5
P/Al Relación molar	0,09	0,12	0,12	0,12	0,12	0,08
Temp de reacción(°C)	100	101,6	101,6	101,6	101,6	88
Conc. de etileno (mol%)	8,91	6,61	6,61	11,21	7,32	9,98
Conc. de H2 (mol%)	1,87	0,79	0,79	1,23	0,25	2,29
Conc. de 1-Hexeno (mol%)	0,62	0,30	0,30	0,54	0,41	1,25
Tipo de cocatalizador	TEB	TEB:TEA 3:1				
Conc de cocatalizador (ppm)	10,2	2,6	2,6	3,9	11,7	3,0
Hexeno, kg/hr	0,36	0,41	0,41	0,76	0,56	0,86
Etileno kg/hr	11,5	9,8	9,8	10,3	9,9	11,6
HLMI (g/10min)	5,1	4,7	4,7	5,7	5,8	2,23
Densidad (g/cc)	0,9501	0,9496	0,9492	0,9489	0,9489	0,9488
Catalizador Productividad *kg/kg	1851,85	1541	1541	2370	1388	2899
SEG	7,5	7,5	8,2	5,3	5,2	6
Mw/1000	368	410	442	394	441	405
Mz/1000	3053	3133	3420	3431	4932	3127
Mw/Mn	49,4	54,3	53,7	73,9	85,1	67,8
Reología Eta(0)	6,75E+06	8,70E+06	1,07E+07	1,02E+07	1,90E+07	1,32E+07
CY-a_eta	0,2661	0,2855	0,2802	0,2903	0,2618	0,2943
PENT, horas (2,4 MPa)	3375	>1411	>1411	>1680	>1657	>4822
Extrusión de la cañería						
Salida kg/hr/rpm		0,8	0,77	0,78	0,76	0,81
Presión del cabezal, MPa		20,5	20,5	15,5	15,3	17,8
Presión de la matriz, MPa		9,0	8,3	5,9	5,2	7,7

ES 2 369 458 T3

Temp. de fusión, °C		220	221	208	207	207
Prueba de presión (requerimientos ISO)	Pasó	Pasó	Pasó	Pasó	Falló	Pasó
20C, 12,6 MPa, horas (>100 horas)	261,277, 307	642,535, 417	585,608, 441	472,654,600	183,146,183	263,424, 260
80C, 53 MPa, horas (>165 horas)	720,864, 1109	618,968, 955	916, >1048, >1049	367, >1066, 408	26,20,38	>1121, 972, 692
80C 5,0 MPa, horas (>1000 horas)	1429, 1740, 2002	>1026, >1026, >1026	>1007, >1026, >1026	>1026, >1026, >1026	210,189,245	>1049, >1049, >1049

TABLA 4

Ejemplo	6	Ref. 3	Ref. 4	Ref. 5	Ref. 6	7
P/AL Relación molar	0,08	0,08	0,08	0,12	0,12	0,12
Temp de reacción(°C)	101	101	101	101,6	101,6	101,7
Conc de etileno (mol%)	10,14	9,95	10,00	6,20	6,20	10,28
Conc. de H2 (mol%)	1,62	1,49	1,36	2,61	2,61	1,07
Conc. de 1-Hexeno (mol%)	0,29	1,26	1,06	0,11	0,11	0,27
Tipo de cocatalizador	TEB:TEA3:1	TEB:TEA3:1	TEB:TEA3:1	TEA	TEA	TEA
Conc. de cocatalizador (ppm)	3,1	12,0	12,3	1,04	1,04	5,02
Hexeno, kg/hr	0,31	0,27	0,23	0,18	0,18	0,09
Etileno kg/hr	11,6	11,4	11,4	10,6	10,6	9,8
HLMI (g/10 min)	1,23	3,5	3,0	2,0	2,1	5,3
Densidad (g/cc)	0,9495	0,9493	0,9497	0,9487	0,9486	0,9498
Productividad del catalizador *kg/kg	2564	1818	1754	1053	1053	1531
SEG Mn/1000	7	6	5,1	8,2	8,04	4,2
Mw/1000	487	452	450	410	426	427
Mz/1000	3235	3810	3394	3108	3192	3826
Mw/Mn	70,8	78,3	88,6	49,9	52,9	101,1

ES 2 369 458 T3

Reología Eta(0)	1,04E+07	5,52E+06	7,04E+06	8,84E+ 06	8,29E+06	1,33E+ 07
Cy-a_eta	0,3610	0,3361	0,3319	0,2693	0,2723	0,249
PENT, horas (2,4 MPa)	>4822	>1747	>1774	>1411	>1367	>1963
Extrusión de la cañería						
Salida kg/hr/rpm	0,70	0,81	0,82	0,79	0,77	0,98
Presión del cabezal, MPa	3550	2500	2710	2980	2950	2270
Presión de la matriz, MPa	1480	1100	940	1450		950
Temp de fusión, °C	210	209	209	209	209	207
Prueba de presión (requerimientos ISO)	Pasó	Falló	Pasó	Pasó	Pasó	Falló
20C, 12,4 MPa horas (>100 horas)	>1031, >1031, 627	167,240,13 4	356,473, 372	213, 297, 315	272, 272, 264	144,81, 102
80C, 5,3 MPa horas (>165 horas)	>1121, >1119, <1121	51,38,66	>1145, >1145, >1141	>716, >716, >716	>716, >716, >716	105, 132, 87
80C, 5,0 MPa horas (>1000 horas)	>1031, >1031, >1031	>498, >498, >498	>1145, >1145, >1145	>716, >716, >716	>716, >716, >716	>433, >433, >433

TABLA 5

Ejemplo	8	9	Ref 7	Ref 8	10	11
Conc. H2 (mol%)	1,008	0,503	0,969	1,472	0,957	1,3
Conc. 1-Hexeno (mol%)	0,339	0,389	0,376	0,377	0,476	2,33
Concentración de TEB (ppm)	3,19	3,17	10,55	10,66	5,28	(3:1 TEA/TEB)
Productividad del catalizador (kg/kg)	2500		1923	2326	2703	1613
HLMI (g/10 min)	1,53	0,93	1,76	2,75	1,09	9,4
Densidad (g/cc)	0,9492	0,9476	0,9488	0,9486	0,9484	0,9533
SEG Data						
Mn/1000	6,86	6,68	6,34	5,94	6,36	4,84
Mw/1000	483,5	513,9	490,1	459,5	498,7	324,0
Mz/1000	2823,5	2861	2873,1	2808,5	2806,1	2824,8
Mw/Mn	70,6	77,2	77,5	77,7	80,3.	67,0
Datos de reología – Dinámica						

Eta(0)	1,00E+07	1,35E+07	,07E+06	6,94E+ 06	1,20E+07	2,16E+ 07
Cy-a_eta	0,3486	0,3738	0,3811	0,3613	0,3723	0,2690

En los siguientes ejemplos, los datos se incluyen en los ejemplos acerca de la preparación del sistema catalizador, las condiciones de polimerización, así como de los polímeros resultantes. Toda la manipulación química, que incluye las reacciones, preparaciones y almacenamiento, se realizó en una atmósfera inerte, seca (usualmente nitrógeno), a menos que se indique lo contrario.

### Procesos de polimerización

Las corridas de polimerización para los siguientes ejemplos se realizaron usando tanto un reactor en escala de laboratorio y un reactor de bucle. Las polimerizaciones en escala de laboratorio se realizaron en un reactor autoclave con agitación de 2,2 litros equipado con una camisa de acero para el control preciso de la temperatura. A menos que se indique lo contrario, primero se cargó una pequeña cantidad (usualmente 0,01 a 0,10 gramos) de catalizador que contiene cromo sólido bajo nitrógeno al reactor seco. Después, se cargó 1,2 litros de isobuteno líquido y el reactor se calentó hasta la temperatura especificada, usualmente a 95°C (203°F). Cuando se usó un cocatalizador, tal como trietilboro (TEB) o trietilaluminio (TEA), se añadió una pequeña cantidad (usualmente 1-2 ml) de una solución que contiene 1 por ciento en peso del cocatalizador diluido en heptano a mitad de tiempo durante la adición del isobutano. Finalmente, se añadió etileno al reactor para llevar la presión total del reactor a 3,9 MPa (550 psig), que se mantuvo durante la corrida de polimerización. La agitación continuó durante un tiempo especificado, usualmente 1 hora, con la actividad del sistema catalizador que se indica por el registro de la cantidad de etileno que fluye en el reactor necesaria para mantener la presión establecida. Después del tiempo especificado, el flujo de etileno se discontinuó y el reactor se dejó despresurizar y posteriormente se abrió para recuperar un polvo de polímero granular. En todos los casos, el reactor estuvo limpio sin indicación de ninguna escala de pared, revestimiento u otras formas de contaminación. El polvo de polímero se extrajo y se pesó. La actividad se especificó como gramos de polímero producidos por gramo de catalizador cargado por hora.

Las corridas de polimerización también se llevaron a cabo en condiciones de proceso continuo de formación de partículas en un reactor de bucle (también conocido como proceso en suspensión) poniendo en contacto un sistema catalizador sólido que contiene cromo con etileno y algunas veces con 1-hexeno tal como se indicó. El etileno usado fue etileno de calidad de polimerización (obtenido de Union Carbide Corporation) que se purificó a través de una columna de alúmina y se activó a 250°C (482°F) en nitrógeno. El 1-hexeno fue 1-hexeno de calidad de polimerización (obtenido de Chevron Chemicals Company) que se purificó por purga de nitrógeno y almacenamiento sobre tamiz molecular 13X activado a 250°C (482°F) en nitrógeno. El reactor de bucle fue un reactor de bucle, de diámetro de 15,2 cm, lleno de líquido, que tenía un volumen de 87 litros (23 galones). Se usó isobutano líquido como diluyente, y ocasionalmente se añadió algo de hidrógeno para regular el peso molecular del producto polimérico. El isobutano fue isobutano de calidad de polimerización (obtenido de Phillips Petroleum Company, Borger, Texas) que se purificó adicionalmente por destilación y posteriormente pasó a través de una columna de alúmina y se activó a 250°C (482°F) en nitrógeno.

Las condiciones del reactor incluyeron una presión de aproximadamente 4 MPa (580 psi), y una temperatura que varió de aproximadamente 65°C (149°F) a aproximadamente 110°C (230°F) como se indica en los siguientes ejemplos. Asimismo, el reactor se operó para tener un tiempo de reposo de 1,25 horas. Los sistemas catalizadores se añadieron a través de un alimentador de retención de bola circulante de 0,35 cc. Las concentraciones del sistema catalizador en el reactor estaban en un intervalo de 0,001 a 1 por ciento en peso basado en el peso de los contenidos totales del reactor. El polímero se extrajo del reactor a la tasa de 11,3 kg (25 lbs) por hora y se recuperó en una cámara de evaporación instantánea. Se usó un secador Vulcan para secar los polímeros bajo nitrógeno a 60-80°C (140-176°F).

También se usaron catalizadores tales como trietilaluminio (TEA) y trietilboro (TEB) (obtenidos de Akzo Corporation). Estos catalizadores se obtuvieron como soluciones molares en heptano pero después se diluyeron a 1 por ciento en peso. Los catalizadores se añadieron como se indica en una concentración en un intervalo de 1 a 30 partes por millón del diluyente en el reactor de polimerización(s). Para impedir la acumulación estática en el reactor, usualmente se añadió una cantidad pequeña (menos de 5 ppm, en peso, de diluyente) de un agente antiestático comercial vendido como "Stadis 450".

### Ejemplo 12

Este ejemplo ilustra la preparación de varios sistemas catalizadores usados en los siguientes Ejemplos.

#### Sistemas catalizadores de Cromo/Aluminofosfato

Los sistemas catalizadores de aluminofosfato se prepararon a partir de un jarabe concentrado que contiene nitrato de aluminio nohidratado, fosfato de amonio monobásico y nitrato de cromo. Se añadió una pequeña cantidad de agua, usualmente aproximadamente la misma cantidad que el nitrato de aluminio, y se calentó a 40°C (104°F) para disolver la mezcla. El nitrato de aluminio y fosfato de aluminio monobásico se añadieron en una cantidad necesaria para

5 producir la relación molar de fósforo a aluminio (P/Al) deseada. Por ejemplo, para obtener una relación molar de fósforo a aluminio (P/Al) de 0,2 en el sistema catalizador final, se añadieron 0,2 moles de fosfato de amonio monobásico por cada mol de nitrato de aluminio nohidratado. Se añadió nitrato de cromo en una cantidad necesaria para producir 1 por ciento en peso de cromo en el producto final. A este jarabe posteriormente se añadió, con agitación rápida y  
 10 enérgica, hidróxido de amonio concentrado para formar un gel con un pH de 5-7. Este ge se rompió y se suspendió en agua a la que se añadió más hidróxido de amonio para ajustar el pH a 8-9. A este pH, la suspensión se calentó a 60°C (140°F)-80°C (176°F) durante 1 hora, donde envejeció. La suspensión posteriormente se filtró, lavó en aproximadamente cinco veces su volumen en agua, y se filtró nuevamente. Este proceso se repitió tres veces. Se efectuó un lavado final al filtrado con n-propanol, se filtró de nuevo y se secó a 110°C (230°F) bajo un vacío de media atmósfera durante 12 horas. El sistema catalizador seco posteriormente se pasó a través de un tamiz de malla 35 que contiene un orificio de 0,50 mm.

15 Algunos sistemas catalizadores también se trataron con fluoruro mediante la disolución de la cantidad deseada de bifluoruro de amonio en metanol. Esta solución se ajustó de modo que los sistemas catalizadores impregnados resultantes pudieran llegar al punto de humedad incipiente y posteriormente la solución se impregnó sobre o en los sistemas catalizadores. El polvo húmedo resultante posteriormente se secó de nuevo bajo un vacío de media atmósfera a 110°C (230°F) durante 12 horas.

#### Otros sistemas catalizadores

20 Otros sistemas catalizadores de la polimerización se usaron en los siguientes ejemplos y se cargaron con aproximadamente 1 por ciento en peso de cromo, a menos que se indique de otro modo. 963 Magnapore®, 965 Silopore®, y 969 MS son tres sistemas catalizadores de la polimerización que se usaron y están disponibles en el comercio en Davison Chemical Company, una división de W. R. Grace & Co. 963 Magnapore®, se preparó un sistema catalizador de sílice-titanio de alta porosidad, de acuerdo con U.S. Pat. No. 3.887.494. 963 Magnapore® contenía un 2,5 por ciento en peso de titanio, poseía un área superficial de 550 m<sup>2</sup>/g, y un volumen de poro de 2,2 a 2,5 cc/g. 965 Silopore®, un sistema catalizador de sílice-titanio de porosidad más baja, se preparó de acuerdo con Patente U.S. No. 4.981.83. 965 Silopore® contenía 2,5 por ciento en peso de titanio, poseía un área superficial de 380 m<sup>2</sup>/g, y un volumen del poro de 0,9 cc/g. 969MS, un sistema catalizador con soporte de sílice poseía un área superficial de 300 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 1,6 cc/g.

#### Activación de sistemas catalizadores

30 En el reactor en escala, descrito anteriormente, los sistemas catalizadores se activaron por la colocación de aproximadamente 10 gramos del sistema catalizador en un tubo de cuarzo de 4,45 cm (1,75 pulgadas) equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Si bien los sistemas catalizadores estaban soportados en el disco, se inyectó aire seco a través del disco a una velocidad lineal de 45 a 50 cm<sup>3</sup> (1,6-1,8 pies cúbicos) por hora. Posteriormente se encendió un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y la temperatura aumentó a razón de 400°C (752°F) por hora a la temperatura deseada, tal como, por ejemplo, 600°C (1112°F). El sistema catalizador  
 35 posteriormente se recolectó y almacenó bajo nitrógeno seco, donde se protegió de la atmósfera hasta el ensayo.

40 Para el reactor de bucle de 0,09 m<sup>3</sup> (23 galones), se activaron cantidades más grandes de sistemas catalizadores de modo similar. Los sistemas catalizadores se activaron por la carga de 0,68 kg (1,5 libras) del sistema catalizador en un horno eléctrico de acero inoxidable de 15,2 cm de diámetro que se calentó por sí mismo mediante bobinas eléctricas alrededor del horno. El aire seco se dejó elevar a través de una placa con retícula metálica central a la velocidad de 3,6 a 6 cm por segundo (0,12-0,2 pies lineales/seg) para fluir del sistema catalizador. El sistema catalizador posteriormente se calentó a la temperatura deseada durante un período de 5 horas. Se mantuvo a esta temperatura especificada durante otras 6 horas, y se enfrió a temperatura ambiente y se almacenó bajo nitrógeno seco hasta el ensayo. Se recuperó de 65 a 85 por ciento en peso del sistema catalizador cargado, el peso perdido es agua y material muy fino.

45 En algunos casos, los sistemas catalizadores se trataron con monóxido de carbono antes de descargarse del reactor y se conservaron bajo nitrógeno. Esto se realizó a fin de reducir al menos algo del cromo hexavalente a un estado divalente, que puede aumentar la eficiencia de la incorporación del 1-hexeno, como se describe en *Polymer Engineering and Science* (SPE), Vol. 28, No. 22, pp. 1469-1472 (1988). Esto se logró mediante la fluidificación de los sistemas catalizadores en monóxido de carbono a aproximadamente 350°C (700°F) durante aproximadamente 2 horas  
 50 después de la etapa de calcinación. El monóxido de carbono se puede usar puro o diluir con hasta 90 por ciento de nitrógeno. Las activaciones en escala de laboratorio usualmente usan monóxido de carbono puro por conveniencia mientras que el reactor de bucle de 0,09 m<sup>3</sup> (23 galones) usó 10 por ciento de monóxido de carbono. Después del tratamiento de monóxido de carbono, los sistemas catalizadores se lavaron con nitrógeno durante 1 hora, se enfriaron en nitrógeno, y posteriormente se conservaron. El color de los sistemas catalizadores reducidos fue usualmente azul o verde, lo que indica que todo, o sustancialmente todo, el cromo hexavalente ha sido reducido a un estado de oxidación  
 55 menor, en general el estado divalente.

El análisis de los polímeros resultantes se realizó de acuerdo con los siguientes procedimientos.

Se determinó la densidad del polímero en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra de moldeado por compresión, se enfrió a aproximadamente 15°C (59°F) por hora, y se acondicionó a temperatura ambiente durante aproximadamente 40 horas de acuerdo con ASTM D1505-68 y ASTM D1928, condición C.

5 Se determinó el índice de fusión de carga alta (HLMI) en gramos de polímero por 10 minutos (g/10 min) de acuerdo con ASTM D1238, Condición 190/2,16, a 190°C (374°F) con un peso de 21.600 gramos.

Se determinó el índice de fundido (MI) en gramos de polímero por diez minutos de acuerdo con ASTM D1238, condición 190/2, a 190°C (374°F) con un peso de 2.160 gramos.

10 Los pesos moleculares y distribuciones de peso molecular típicos se obtuvieron usando cromatografía de exclusión por tamaño en Waters 150 CV (SEG) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con una velocidad de flujo de 1 ml/minuto a una temperatura de 140°C (284°F). Se usó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 1,0 g/l como un estabilizante en la TCB. Se usó un volumen de inyección de 220 l con una concentración del polímero de 1,4 mg/L (a temperatura ambiente). La disolución de la muestra del TCB estabilizado se realizó mediante calentamiento a 160-170°C (320-338°F) durante 4 horas con agitación suave, ocasional. La columna fue un sistema de dos columnas Waters HMW-6E (7,8x300mm) y se calibraron con un estándar de polietileno lineal amplio (Phillips Marlex® BHB 5003) para el cual se ha determinado el peso molecular. Como medida de los componentes oligoméricos volátiles o humo, se listó la cantidad de material hallada en el intervalo de pesos moleculares de 100 a 1000.

15 Se usó un "Instrumento de distribución de tamaño de poro de nitrógeno Quantachrome Autosorb-6" para determinar el área superficial y el volumen de poro de los soportes. Este instrumento se obtuvo en el Quantachrome Corporation, Syosset, New York.

20 Se determinó la resistencia de la fisura de estrés ambiental (ESCR, horas) de acuerdo con ASTM D1693, Condición A.

Los valores de resistencia a la fisura de estrés ambiental PENT se obtuvieron a 80°C (176°F) de acuerdo con ASTM F1473 (1997).

25 La determinación de la ramificación SEG-FTIR en función de la distribución del peso molecular se obtuvo de la siguiente manera. Para las determinaciones del peso molecular, se usó un modelo de Polymer Laboratories, 210 GPC equipado con dos columnas de Styragel HT 6E (Waters). Las muestras de resina se disolvieron en triclorobenceno (TCB) que contiene 0,034 por ciento en peso de dihidroxitolueno butilado (BHT) por calentamiento de la mezcla durante 1 hora a 155°C (311°F) en un horno Blue M de convección de aire. Las muestras de resina de aproximadamente 1,8 mg/ml se cromatografiaron a 1 ml/min usando TCB como fase móvil, con un volumen de inyección de muestra de 500 µl. Las muestras se introdujeron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Modelo 2000 FTIR equipado con un detector de telurio de cadmio y mercurio de banda angosta (MCT) por medio de una línea de transferencia y celda de flujo calentadas (ventanas KBr, 1 mm de camino óptico, y aproximadamente 70 µL de volumen de celda). Las temperaturas de la línea de transferencia y la celda de flujo se mantuvieron en 143 +/- 1°C (290 +/- 1°F) y 140 +/- 1°C (284 +/- 1°F), respectivamente. Los espectros umbrales se obtuvieron con la celda llena con disolvente libre de polímero. Todos los espectros IR se midieron con resoluciones de 8 cm<sup>-1</sup> (16 barridos).

30 Se generaron cromatogramas usando la raíz cuadrada promedio (rms) de la absorbancia respecto de la región espectral de 3000-2700 cm<sup>-1</sup> y se realizaron los cálculos de peso molecular usando un estándar de PE del peso molecular PE amplio. Los espectros de las fracciones de tiempo individuales del cromatograma se analizaron posteriormente para determinar los niveles de ramificación del comonomero usando las técnicas quimiométricas que se describen a continuación.

35 Se usaron muestras de distribución de peso molecular estrecha (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,3, fracciones de gradiente del disolvente de los copolímeros de etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno y homopolímeros de polietileno en la calibración, y en los estudios de verificación. También se usaron alcanos de peso molecular bajo. El contenido total de metilo de estas muestras fue de 1,4 a 83,3 grupos metilo por 1000 moléculas de carbono totales. El contenido de metilo de las muestras se calculó a partir de M<sub>n</sub> (peso molecular promedio numérico) o se midió usando espectroscopia de RMN de C-13. Los espectros RMN de C-13 se obtuvieron en muestras al 15 por ciento en peso en TCB usando un espectrómetro 500 MHz Varian Unity a 125°C (257°F) como se describe en J.C. Randall y E.T. Hseish; *RMN and Macromolecules; Sequence, Dynamic, end Domain Structure ACS Symposium Series 247*, J.C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington D.C., 1984. El contenido de metilo por 1000 moléculas de carbono por RMN se obtuvo multiplicando la relación entre las señales de ramificación y la intensidad de señal total por 1000.

40 Se generó una curva de calibración usando el programa de computación Pirovette Chemometric para correlacionar los cambios de los espectros de absorción FTIR con valores calculados o medidos en RMN para el número de grupos metilo por 1000 moléculas de carbono para las muestras. Los resultados de la calibración se

5 obtuvieron para la región espectral de  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $2700\text{ cm}^{-1}$  para evitar la interferencia del disolvente en resultados cuantitativos para la predicción del espectro de muestra medido. El preprocesamiento de los datos espectrales incluyó el suavizado de los 9 puntos de datos, corrección basal y normalización. El preprocesamiento adicional de los datos espectrales supuso tomar el primer derivado de los espectros y la media que centra todos los datos. Se calculó un modelo de calibración de cuatro componentes y se optimizó usando el proceso de validación cruzada ( $RSQ=0,999$ ,  $SEV=0,7$ ). El modelo de calibración se verificó usando 13 muestras adicionales. Los valores predichos versus los valores reales para los datos de validación mostraron una correlación excelente ( $RSQ=0,987$ ) y exhibieron una raíz cuadrada media del error de predicción igual a  $\pm 0,4$  grupos metilo por 1000 moléculas de carbono totales.

10 Los niveles de ramificación de cadena corta se calcularon mediante la sustracción de las contribuciones terminales de la cadena de metilo. La cantidad de extremos de la cadena de metilo se calcularon usando la ecuación  $Me_{ce}=C(2-V_{ce})/M$ , donde  $Me_{ce}$  es el número de extremos de la cadena de metilo por 1000 moléculas de carbono totales,  $C$  es una constante igual a 14000,  $V_{ce}$  es el número de extremos de cadena terminados en vinilo (1 para las resinas catalizadas con cromo), y  $M$  es el peso molecular calculado para una fracción particular de la distribución de peso molecular.

15 Este ejemplo ilustra las dificultades tradicionales experimentadas en la técnica que usa sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato. La Tabla 6 compara la respuesta de actividad de los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato cuando varía la relación molar de fósforo a aluminio (P/Al) y la temperatura de activación. Los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato se obtuvieron de un reactor de laboratorio que opera a  $95^{\circ}\text{C}$  ( $203^{\circ}\text{F}$ ) con 4 ppm de trietilboro (TEB) y 3,9 MPa (550 psig) de etileno.

TABLA 6

Respuesta de actividad de varios sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato(g pol/g cat/hr) a varias relaciones molares de P/Al y temperaturas de activación			
relación molar P/Al	Actividad del sistema catalizador a diferentes temperaturas de activación		
	$300^{\circ}\text{C}$	$500^{\circ}\text{C}$	$700^{\circ}\text{C}$
0,0	0	555	1340
0,2	1085	1685	2295
0,4	2000	4790	5400
0,6	1970	6395	6300
0,8	2910	4444	4235
0,95	2500	3565	3770
1,0	0	0	700

20 Como se muestra en la Tabla 6, las mayores actividades de los sistemas catalizadores se obtuvieron con relaciones molares de P/Al altas y temperaturas de activación altas. Las corridas con sistemas catalizadores con relaciones molares de P/Al bajas y temperaturas de activación bajas en general produjeron una actividad escasa o inaceptable. Sin embargo, a estas bajas relaciones molares de P/Al y temperaturas de activación bajas es donde se halla la más amplia distribución de pesos moleculares (MWD) y en consecuencia las propiedades del polímeros más convenientes.

### Ejemplo 13

30 Este ejemplo compara los valores de resistencia a la fisura de estrés ambiental (ESCR) de los polímeros obtenidos del reactor de bucle usando sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato de variadas relaciones molares de P/Al. Los polímeros (homopolímeros) de este ejemplo se obtuvieron de un reactor de bucle de  $0,09\text{ m}^3$  (23 galones) que opera entre aproximadamente  $93^{\circ}\text{C}$  ( $200^{\circ}\text{F}$ ) a aproximadamente  $99^{\circ}\text{C}$  ( $210^{\circ}\text{F}$ ) con 0,5 a 1 ppm de trietilboro. Los sistemas catalizadores se activaron a  $600^{\circ}\text{C}$  ( $1112^{\circ}\text{F}$ ) y los polímeros obtenidos tenían un índice de fusión (MI) de 0,15 a 0,35 g/10 minutos. Como se muestra en la Tabla 7, los valores de ESCR más altos se obtuvieron con relaciones molares de P/Al bajas.

**TABLA 7**

Valores de resistencia a la fisura de estrés ambiental (ESCR) de los polímeros con variadas relaciones molares de P/Al										
P/Al	0	0,2	0,3	0,37	0,4	0,5	0,55	0,6	0,8	0,9
ESCR, (horas)	>100	>100	525	300	240	150	95	100	24	0

**Ejemplo 14**

5 Este ejemplo ilustra otro problema asociado con los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato y la respuesta a 1-hexeno u otros comonómeros. Usualmente, los sistemas catalizadores de cromo (cromo/sílice) comerciales incorporan bien el 1-hexeno para producir fácilmente copolímeros de etileno/1-hexeno. La adición de 1-hexeno en una cantidad igual a aproximadamente 4 por ciento del diluyente líquido es usualmente suficiente para cubrir el intervalo del copolímero completo, de las densidades de 0,970 g/cc a densidades tan bajas como 0,920 g/cc para algunos sistemas catalizadores. A medida que se incorpora 1-hexeno, el índice de fusión potencial del sistema catalizador permanece esencialmente sin cambios debido al efecto de contraequilibrio de un aumento del índice de fusión cuando se añade 1-hexeno y una disminución del índice de fusión cuando la temperatura del reactor se reduce para evitar el hinchamiento.

15 Sin embargo, los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato responden de una manera completamente diferente. Aun cuando se puede añadir 1-hexeno en grandes cantidades, se puede incorporar 1-hexeno en el polímero solo en muy poca cantidad. Como resultado, el 1-hexeno puede tener un efecto tóxico sobre los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato que pueden disminuir la actividad del sistema catalizador y causar que el índice de fusión se eleve excesivamente, a menudo fuera de control.

Estos efectos se demuestran en la siguiente Tabla 8, y en las Figuras 4 y 5. Estos datos se obtuvieron en el reactor de bucle de 87,1 litros (23 galones) en las condiciones descritas anteriormente.

**TABLA 8**

Efecto del 1-hexeno sobre los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato en comparación con los sistemas catalizadores de cromo/sílice			
Sistema catalizador	% de diluyente de 1-hexeno	Densidad del polímero, g/cc	% de actividad relativa del sistema catalizador
<i>Cromo/Aluminofosfato</i>			
P/Al=0,8	0,00	0,9369	100
P/Al=0,8	0,90	0,9595	59
P/Al=0,8	1,30	0,9595	55
P/Al=0,8	1,40	0,9578	52
P/Al=0,8	0,00	0,9672	100
P/Al=0,8	1,30	0,9621	52
P/Al=0,9	0,00	0,9650	100
P/Al=0,9	2,00	0,9640	41
P/Al=0,9	3,90	0,9605	36
P/Al=0,3	0,00	0,9597	100
P/Al=0,3	1,80	0,9567	36
P/Al=0,3	3,65	0,9538	42

P/Al=0,4	0,00	0,9610	100
P/Al=0,4	4,00	0,9544	49
<i>Cromo/Sílice</i>			
	0,00	0,965	100
	1,00	0,952	104
	2,00	0,943	100
	3,00	0,938	96
	4,00	0,934	106

Como ilustran la Tabla 8, y las Figuras 4 y 5, la disminución de la densidad de los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato es insignificante a medida que se añade 1-hexeno, lo que es ilustrativo de la escasa actividad del sistema catalizador. Incluso con cantidades mayores de 1-hexeno, es decir, hasta 4 por ciento del diluyente, el descenso de la densidad es aún mínimo. Como se representa en la Tabla 8 y las Figuras 4 y 5, la producción de copolímeros usando sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato típicos es problemática en el mejor de los casos y ciertamente no puede producir copolímeros con densidades de aproximadamente 0,955 g/cc y menores.

#### **EJEMPLOS DE LA INVENCIÓN A-M**

Los siguientes ejemplos ilustran los procedimientos de la presente invención y su efectividad sobre el proceso de la polimerización y el polímero resultante.

Los Ejemplos A-M demuestran la efectividad de los procedimientos de la presente invención. Estos ejemplos, listados en la Tabla 9, se prepararon en el reactor de bucle 0,09 m<sup>3</sup> (23 galones) descrito anteriormente usando los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato (denominados AlPO<sub>4</sub> en la tabla) que tienen una relación molar P/Al de 0,2, que posteriormente se impregnaron con 2% y 2,64% de fluoruro, como se indica (presente en una cantidad efectiva de bifluoruro de amonio). Los sistemas catalizadores se activaron a una temperatura de 1000°F (538°C) y 1100°F (594°C) como se indica, y se corrieron con 0 a 2 ppm de cocatalizador TEB, como se indica en la tabla.

Como se muestra en la Tabla 9, los ejemplos A-M tienen valores de HLMI en intervalos de procesamiento deseados de 5 a 10 g/10 minutos, densidades que varían de 0,945-0,951 g/cc, y valores de ESCR PENT que varían de más de 1950 horas a más de 2091 horas. En todos los casos las pruebas de ESCR PENT se detuvieron a medida que el tiempo se aproximaba a 2000 horas, no debido a las fallas de la muestra, sino a fin de liberar la estación de prueba para otro trabajo. Los altos valores de ESCR PENT asociados con los ejemplos A-M se obtuvieron sin valores de HLMI excesivamente bajos y densidades relativamente altas, en un caso a una densidad de 0,9516 g/cc. Además, como se muestra en la Tabla 9, los ejemplos H-M tienen distribuciones de peso molecular promedio ponderado ( $M_w/M_n$ ) que varían de 98 a 108, bien superiores de los ejemplos comparativos.

La reducción del monóxido de carbono opcionalmente se puede usar de acuerdo con los procedimientos de la presente invención para mejorar la incorporación de 1-hexeno. Se puede observar en los ejemplos F y G los efectos que la reducción del monóxido de carbono puede tener sobre el polímero resultante. Si bien los valores de HLMI de los ejemplos F y G son inferiores del intervalo deseado, como se muestra en la Tabla 9, los copolímeros se produjeron de acuerdo con la presente invención, incluso en ausencia de la reducción del monóxido de carbono.

**TABLA 9**

Valores de ESCR PENT para valores de resinas de cañería seleccionadas											
Corri da	Sistema catalizador	Nivel de fluoru ro (%) en peso de F)	Tempe ratura de activaci ón (°C)	Reducci ón de CO (371°C)	Cocatali zador (Conc ppm)	HL MI (g/10 min)	Densid ad (g/cc)	ESC R (2,5 4 Mpa )	M <sub>w</sub> (x10 00)	M <sub>n</sub> (x100 0)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
A	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2%	537	No	TEB (2,05)	7,53	0,9505	>19 50			
B	Cr/ALPO <sub>4</sub>	2%	537	No	TEB	7,77	0,9491	>19			

ES 2 369 458 T3

	=0,2				(1,32)			57			
C	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2%	537	No	TEB (1,16)	4,14	0,9484	>19 66			
D	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2%	593	No	TEB (1,5)	10,8 2	0,9496	>20 35			
E	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2%	593	No	TEB (1,77)	9,13	0,9455	>20 91			
F	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2%	593	Sí		4,37	0,9481	>15 62			
G	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2%	593	Sí		2,68	0,9456	>20 06			
H	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2,64 %	593	No	TEB (1)	4,8	0,9494	>20 00	718	6900	104
I	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2,64 %	593	No	TEB (1)	6,0	0,9496	>20 00	679	6900	98
J	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2,64 %	593	No	TEB (1)	7,9	0,9512	>20 00	714	6800	105
K	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2,64 %	593	No	TEB (1)	5,3	0,9492	>20 00	740	6900	107
L	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2,64 %	593	No	TEB (1)	6,2	0,9507	>20 00	702	6500	108
M	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,2	2,64 %	593	No	TEB (1)	7,5	0,9516	>20 00	724	6900	105
C10	963 Magnapor e		649	No		10,3 1	0,9443	64	173, 45	17,85	9,72
C11	964 Magnapor e		649	No	TEB (2,05)	11,2 8	0,9457	194	234, 95	10,25	22,92
C12	963 Magnapor e		537	Sí	TEB (3,12)	5,21	0,9495	113			
C13	963 Magnapor e		649	Sí	TEB (0,8)	10,5 2	0,9436	51			
C14	963 Magnapor e		537	No	TEB (6)	8,4	0,9511	250	554	8200	68
C15	963 Magnapor e		537	No	TEB (6)	4,7	0,9504	374	564	8200	69
C16	963 Magnapor e		537	No	TEB (6)	4,3	0,9507	281	571	7700	74
C17	965 Sylopore		593	No	TEB (1,75)	3,91	0,9486	52			
C18	969 MS		593	No	TEB	12,3	0,9435	356	254,	12,81	19,9

					(2,15)	7			94		
C19	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,3		593	Sí	TEB (1)	21,4 4	0,9463	17	257, 14	8,99	28,59
C20	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,3		593	Sí	TEB (1)	15,5 4	0,9507	37			
C21	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,6		593	Sí		13,2 5	0,9432	143	259, 02	11,03	23,48
C22	Cr/ALPO <sub>4</sub> =0,6		593	Sí		12,5 7	0,9440	166	170, 6	9,5	17,95

\*Peso molecular promedio ponderado ( $M_w$ ), peso molecular promedio numérico ( $M_n$ ), y polidispersión

( $M_w/M_n$ ) se determinó por el método SEG (no acoplado con FTIR)

#### **EJEMPLOS COMPARATIVOS C10-C18**

5 También se demostró en la Tabla 9 que se obtuvieron resinas similares para cañería en condiciones similares, pero usando sistemas catalizadores convencionales. Se indica que el ejemplo C10, hecho con un sistema catalizador de cromo/sílice-titanio Magnapore produjo una densidad mucho menor que la deseada y el valor de ESCR PENT fue excesivamente bajo en comparación con los ejemplos de la invención descritos anteriormente. Si bien el ejemplo C10  
10 no empleó un cocatalizador de trietilboro, conocido por ampliar la distribución de peso molecular de los sistemas catalizadores cromo/sílice-titanio, los ejemplos C11-C16 emplearon un cocatalizador de trietilboro. Sin embargo, incluso con la adición de TEB, se puede observar en la Tabla 9 que el valor de ESCR PENT mejoró, pero los resultados aún son inferiores en comparación con los ejemplos de la invención. Asimismo, en los ejemplos C12, y C14-C16 se pueden observar los beneficios que se pueden obtener al usar una temperatura de activación inferior, en este caso 537°C (1000°F) en vez de 649°C (1200°F). Si bien los ejemplos C12, C14-C16 produjeron densidades altas, los valores de ESCR PENT eran malos en comparación con los ejemplos de la invención.

15 Asimismo, el ejemplo C17 usó un cocatalizador de trietilboro con un sistema catalizador de cromo/sílice-titanio de menor porosidad, pero nuevamente el valor de ESCR PENT fue muy bajo, incluso a un HLMI excesivamente bajo de 3,9 g/10 minutos. Incluso cuando se usó un sistema catalizador de cromo/sílice del sistema catalizador de cromo/sílice-titanio como se muestra en el ejemplo 10, los beneficios fueron mínimos. Si bien el valor de ESCR PENT para el sistema catalizador de cromo/sílice fue mayor que el de los otros sistemas catalizadores de cromo/sílice-titanio, aún era muy bajo en comparación con los ejemplos de la invención.

#### **EJEMPLOS COMPARATIVOS C19-C22**

20 Los valores de ESCR PENT bajos de los ejemplos C19-C22 muestran que no se puede usar ningún sistema catalizador de cromo/aluminofosfato, solo los descritos de acuerdo con la presente invención. En estos ejemplos, los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato se obtuvieron como se describió anteriormente, y se corrieron de acuerdo con las mismas condiciones usadas en los ejemplos de la invención A-M, pero varió la relación molar de P/Al. En los ejemplos C19 y C20, la relación molar de P/Al se elevó a 0,3, solo ligeramente superior a la relación molar de 0,2 usada en los ejemplos A-M. Como se muestra en los ejemplos C21 y C22, la relación molar de P/Al aumentó a 0,6, pero nuevamente dio valores de ESCR PENT bajos, incluso al bajo nivel de densidad inaceptable obtenido. Como demuestran los datos de la Tabla 9, el valor de ESCR PENT sufrió considerablemente cuando la relación molar de P/Al aumentó mucho más de 0,2. Sin embargo, también pueden ser inaceptables los niveles menores de relaciones molares de P/Al, ya que la actividad del sistema catalizador disminuye sustancialmente.

#### **Ejemplo 15**

35 Este ejemplo ilustra el efecto del fluoruro sobre los sistemas catalizadores usados de acuerdo con la presente invención. En general se sabe que el fluoruro mejora la actividad de los sistemas catalizadores que contienen alúmina, pero sus efectos sobre la densidad no se han conocido previamente. En este ejemplo, los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato se obtuvieron como se describió anteriormente, pero se impregnaron con diferentes cantidades de fluoruro. Se seleccionaron dos relaciones molares de P/Al, una alta ( $P/Al = 0,6$ ), y una baja ( $P/Al = 0,2$ ) para ilustrar los efectos de fluoración sobre la densidad. Los sistemas catalizadores se activaron a 1200°F (649°C) y los polímeros se produjeron en el reactor de bucle de 0,09 m<sup>3</sup> (23 galones) descrito anteriormente usando aproximadamente 1 ppm de cocatalizador de trietilboro (TEB). Los resultados se describen en la siguiente Tabla 10.

TABLA 10

Efecto del fluoruro sobre el polímero indicado por la densidad del polímero a las relaciones molares de P/Al de 0,2 y 0,6		
Porcentaje de fluoruro añadido	Densidad del polímero	
	P/Al = 0,2	P/Al = 0,6
0,00%	0,9582	0,9647
0,34%	0,9573	n/a
0,67%	0,9565	0,9625
1,34%	0,9547	0,9605
2,01%	0,9538	0,9600
2,68%	0,9539	n/a

5 Como demuestran los datos de la Tabla 10, a medida que se añadió fluoruro a los sistemas catalizadores, se observó que la densidad natural de los polímeros disminuyó. Como se muestra en la Tabla 10, la mayor parte del efecto sobre la densidad ocurrió con la adición de 2 por ciento de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (1,34% de F), pero se visualizaron disminuciones pequeñas de la densidad con porcentajes de fluoruro aumentados, en ambas relaciones molares de P/Al de 0,2 y 0,6. La reducción natural de la densidad es muy útil para los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato porque, como se indicó antes, los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato tienen tendencia a envenenarse con el comonomero de 1-hexeno que ordinariamente se usaría para reducir la densidad.

10 Sin embargo, como se muestra en la siguiente Tabla 11, la adición de demasiado fluoruro puede ser perjudicial.

TABLA 11

Efecto del fluoruro sobre la actividad del sistema catalizador				
%F	Gramos del sistema catalizador cargado (g cat)	Gramos del polímero obtenido (g pol)	Tiempo (min)	Actividad pol/g cat/h
0,00%	0,06	138,3	60,0	2305
2,68%	0,0487	132,5	53,3	3063
4,00%	0,0376	73,0	61,2	1903
4,00%	0,0950	213,0	62,5	2152
4,00%	0,0686	132	60,5	1908

15 Los datos de la Tabla 11 se obtuvieron de polímeros fabricados usando el reactor de laboratorio con 8 ppm de cocatalizador TEB, en las condiciones descritas anteriormente. Los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato se obtuvieron como se describió anteriormente con una relación molar de P/Al de 0,2 y a una temperatura de activación de 1100°F (593°C), excepto que varió el nivel de bifluoruro de amonio. Como se indica en la Tabla 11, si bien el fluoruro inicialmente potenció la actividad del sistema catalizador, un 6 por ciento de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (4% de F) pareció deteriorar la actividad del sistema catalizador. Si bien el nivel óptimo preciso de fluoruro variará algo con la temperatura de activación, área superficial y otros factores, etc., parecería que el nivel óptimo debería estar en el intervalo general de 4 por ciento de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (1,34 - 2,68% F) o el equivalente de este de otra fuente de fluoruro.

### Ejemplo 16

25 Este ejemplo ilustra el uso preferido del/los cocatalizador(es) en la presente invención. Debido a que las bajas relaciones molares de P/Al y las temperaturas de activación bajas son preferibles en los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato para mejores propiedades del polímero, los sistemas catalizadores exhiben naturalmente

5

actividad baja, en especial si añade 1-hexeno para obtener copolímeros. En consecuencia, el uso de cocatalizador(es) para mejorar la actividad del sistema catalizador es particularmente efectivo para los sistemas catalizadores de cromo/aluminofosfato. Preferiblemente, de acuerdo con los procedimientos de la presente invención, un cocatalizador(es) está presente en el reactor en una concentración en el intervalo de 0,3 a 10 ppm. En este ejemplo, los sistemas catalizadores de aluminofosfato se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente a una temperatura de 1200°F (649°C) y se usó con varios catalizadores como se indica en la siguiente Tabla 12. Se indica el efecto del cocatalizador sobre la actividad del sistema catalizador.

TABLA 12

Efecto del cocatalizador		
Cocatalizador	Concentración (ppm)	Actividad (g pol/g cat/h)
Ninguno		1725
BEt3	4	3920
BEt3	8	4400
BEt3	16	1930
BBu3	4	5590
BBu3	8	6264
BBu3	16	5735
BBu3	24	1055
BPh3	8	1290
AlEt3	4	1885
AlEt3	8	1720
AlEt3+ BEt3	4&4	6855
ZnEt2	8	1945
AlEt2Cl	4	1790
AlEt2Cl	8	1450
AlEt2Cl	8	1065
MgBu2	8	1670
LiBu	4	1540
LiBu	8	1280
AlEt2Oet	8	1210
BEtCl2	8	505
NaBPh4	4	850
NaBPh4	8	2130
Cocatalizador	Concentración (ppm)	Actividad (g pol/g cat/h)
NaBPh4	32	260
LiBBu4	4	1957
SbBu3	16	685
SbPh3	16	1730

Sn2Bu6	15	2090
Et3SiOAlEt2	8	3125
GeBu4	16	0
Ph3SiOBt2	16	0
Et = Etilo; Bu = Butilo; Ph = fenilo		

5 Como demuestran los datos de la Tabla 12, los compuestos de trialkilboro como cocatalizador fueron efectivos en su efecto sobre la actividad del sistema catalizador así como los compuestos de trialkilsiloxialuminio. Las combinaciones de compuestos de trietilboro y trietilaluminio también fueron efectivas sobre la actividad del sistema catalizador. En algunos casos, la combinación de compuestos de trietilboro y trietilaluminio como cocatalizador(es) exhibió mayor actividad del sistema catalizador que cada compuesto solo.

#### Ejemplo 17

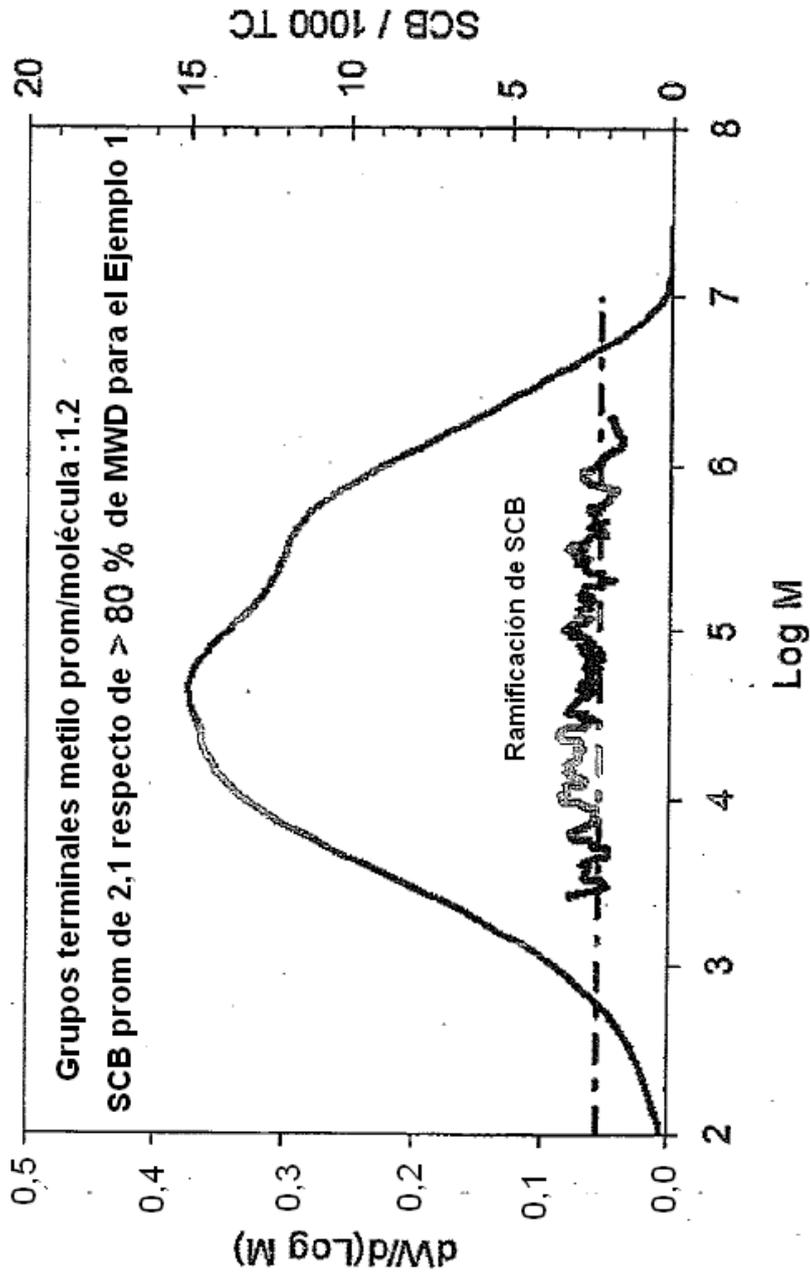
10 Este ejemplo ilustra la distribución de peso molecular de los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención. Para obtener esta distribución, se preparó un sistema catalizador de cromo/aluminofosfato con una relación molar P/Al de 0,2 y 4 por ciento en peso de bifluoruro de amonio por el método descrito anteriormente y se activó a 1100°F (649°C). Se usó trietilboro como cocatalizador a 2,1 ppm. El polímero resultante se produjo en el reactor de bucle de 87,1 litros (23 galones) como se describió anteriormente y tuvo un HLMI de 6,75 g/10 minutos y una densidad de 0,9485 g/cc. Un análisis del perfil de ramificación de este polímero que exhibe la distribución de ramificación y peso molecular se muestra en la Figura 6.

15 Habitualmente, los sistemas catalizadores basados en cromo tienden a incorporar comonomeros en la porción de peso molecular bajo de la distribución. Esto puede no ser conveniente ya que se pueden hallar propiedades deseables en las distribuciones que contienen ramificación en las cadenas más grandes, ya que estas pueden servir como moléculas de unión entre los cristales. La Figura 6, así como las Figuras 1 y 2, demuestran que los sistemas catalizadores de la presente invención producen polímeros donde la ramificación tiende a favorecer al extremo de peso molecular alto, que es donde se pueden hallar los valores superiores de ESCR PENT. Asimismo, la Figura 6 y las Figuras 1 y 2, demuestran la distribución de peso molecular extremadamente amplia de los polímeros producidos de acuerdo con la presente invención. El peso molecular promedio ponderado ( $M_w$ ) fue 759.000 mientras que el peso molecular promedio numérico ( $M_n$ ) fue 4310, lo que da una amplitud de polidispersión ( $M_w/M_n$ ) de 176,3, determinada por el método de determinación de ramificaciones SEG-FTIR.

25

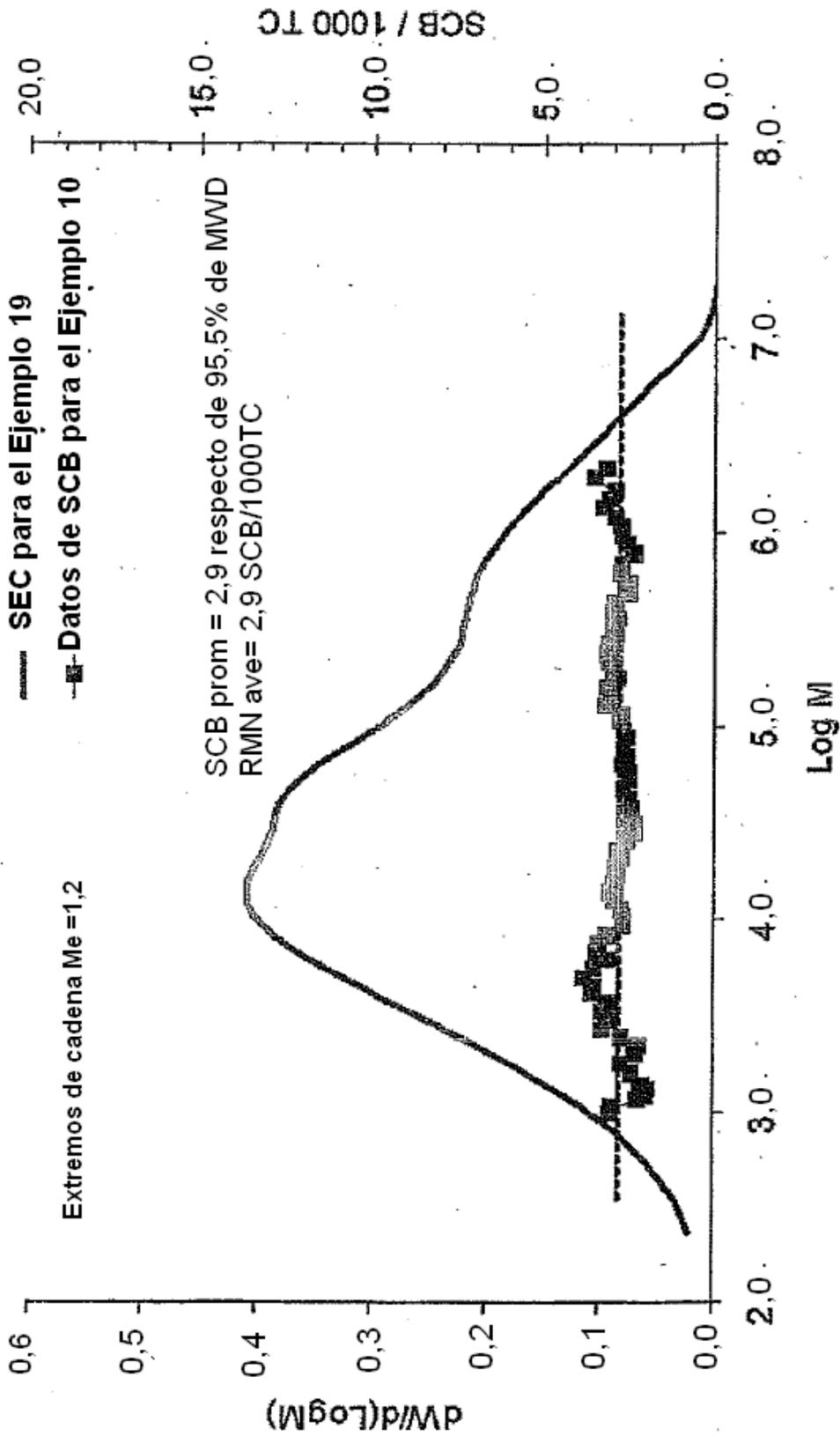
## REIVINDICACIONES

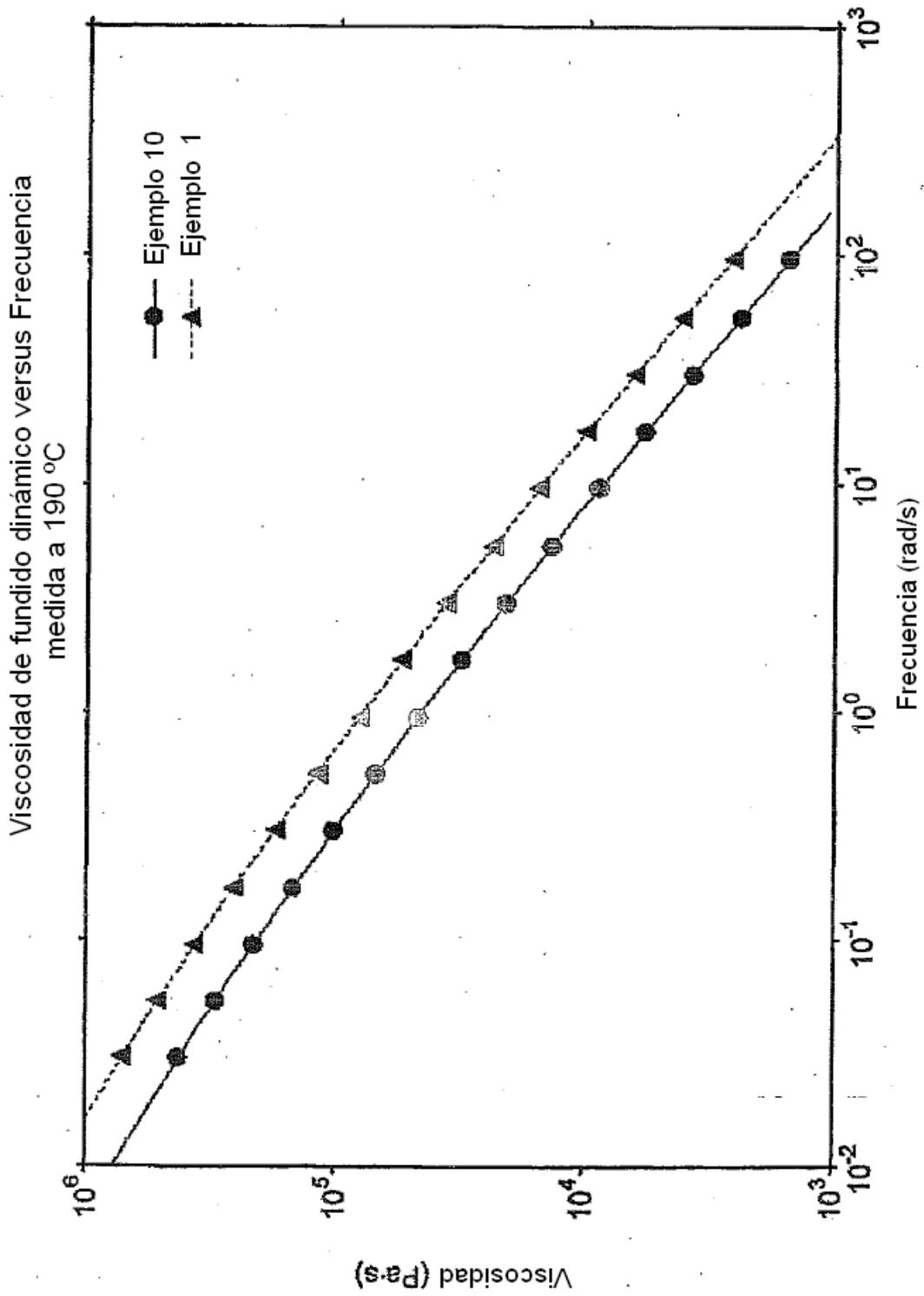
- 5 1 Una composición que comprende un copolímero PE-100 de etileno y 1-hexeno que tiene un Eta (0) en un intervalo que oscila entre más de  $1 \times 10^7$  pa-seg y menos de  $5 \times 10^7$  pa-seg y un perfil de distribución de ramificación constante a pesos moleculares ( $M_w$ ) mayores que  $1 \times 10^4$ .
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 que además comprende una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) mayor que 80.
- 10 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el perfil de distribución de ramificación es mayor que 1 ramificación/1000 carbonos con un peso molecular ( $M_w$ ) de 10 millones.
4. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el perfil de distribución de ramificación es constante entre los pesos moleculares ( $M_w$ )  $1 \times 10^4$  y  $1 \times 10^7$ .
5. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el copolímero tiene un peso molecular promedio ponderado de 300.000 g/mol a 1.000.000 g/mol.
- 15 6. Una cañería PE-100 que comprende una composición definida en cualquier reivindicación precedente.
7. Una cañería PE-100 de acuerdo con la reivindicación 6, que tiene un valor de resistencia al crecimiento lento de fisura PENT mayor que 1000 horas.
8. Una cañería PE-100 de acuerdo con la reivindicación 6 o 7 obtenida extruyendo una composición definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en un estado fundido a través de una matriz para formar la cañería PE-100 y refrigerando de la cañería.
- 20 9. Un proceso para polimerizar una composición definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende poner en contacto una zona de reacción en condiciones de polimerización, a una temperatura menor que  $110^\circ\text{C}$  en presencia de un diluyente de hidrocarburo:
- (a) etileno;
- 25 (b) 1-hexeno presente en un intervalo de 7 a 18 por ciento en peso sobre la base del peso del etileno;
- (c) un sistema catalizador que comprende una fuente de cromo en un soporte de aluminofosfato, donde dicho soporte comprende una relación molar de fósforo a aluminio de 0,05 a 0,15, donde dicho sistema catalizador se trata con menos de 7 por ciento en peso de fluoruro, basado en el peso del soporte y donde dicho sistema catalizador se calcina a una temperatura menor que  $700^\circ\text{C}$ ; y
- 30 (d) un cocatalizador seleccionado del grupo que consiste en trialquilboro, trialquilsiloxialuminio y combinaciones de compuestos de trialquilboro y trialquilaluminio, donde se recupera un polímero.
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, donde el proceso se lleva a cabo en condiciones de polimerización en fase gaseosa, solución, multi-reactor o suspensión.
- 35 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, donde el proceso se realiza en un reactor agitado como proceso discontinuo o continuo; o en un reactor de bucle como proceso continuo.

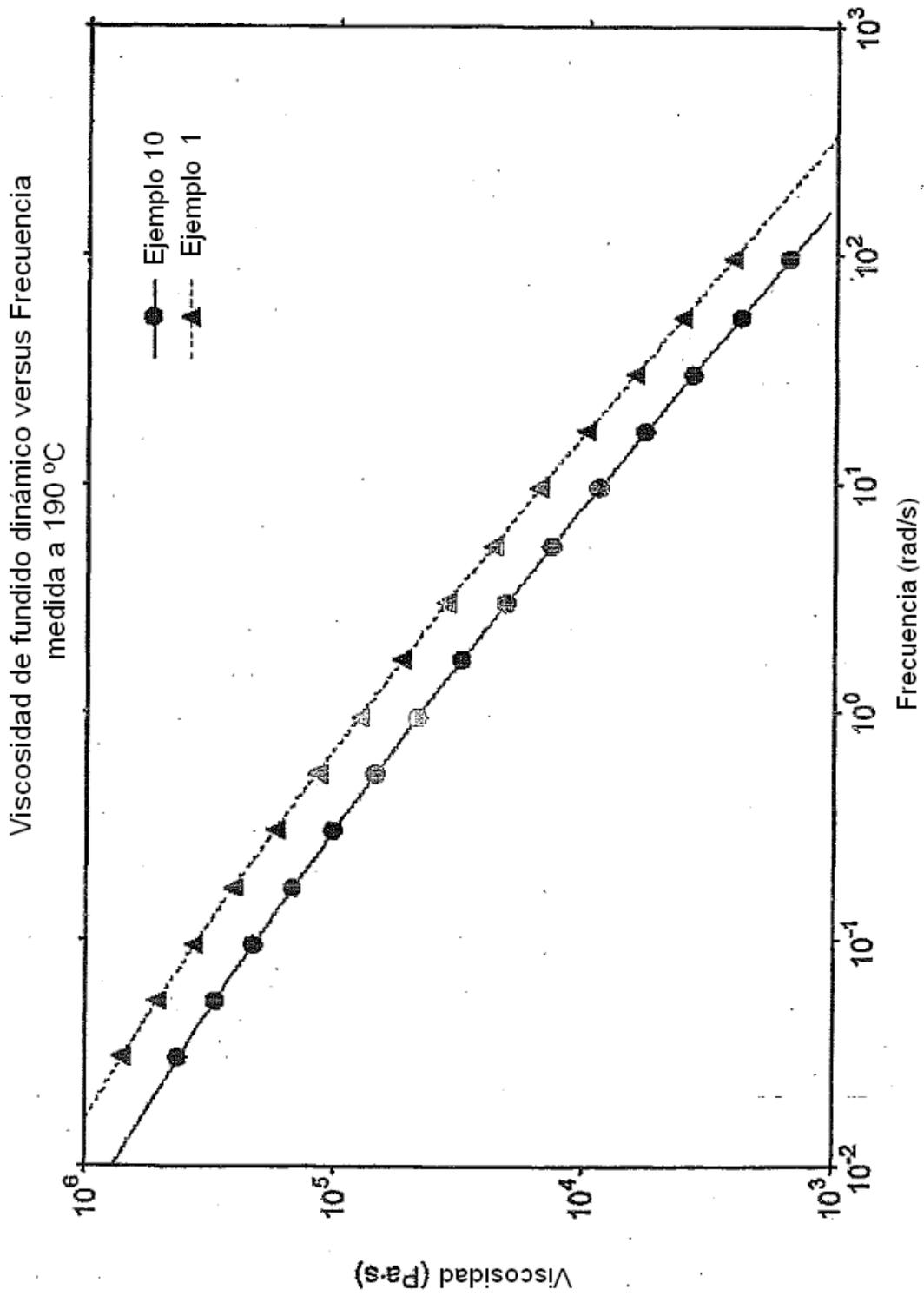


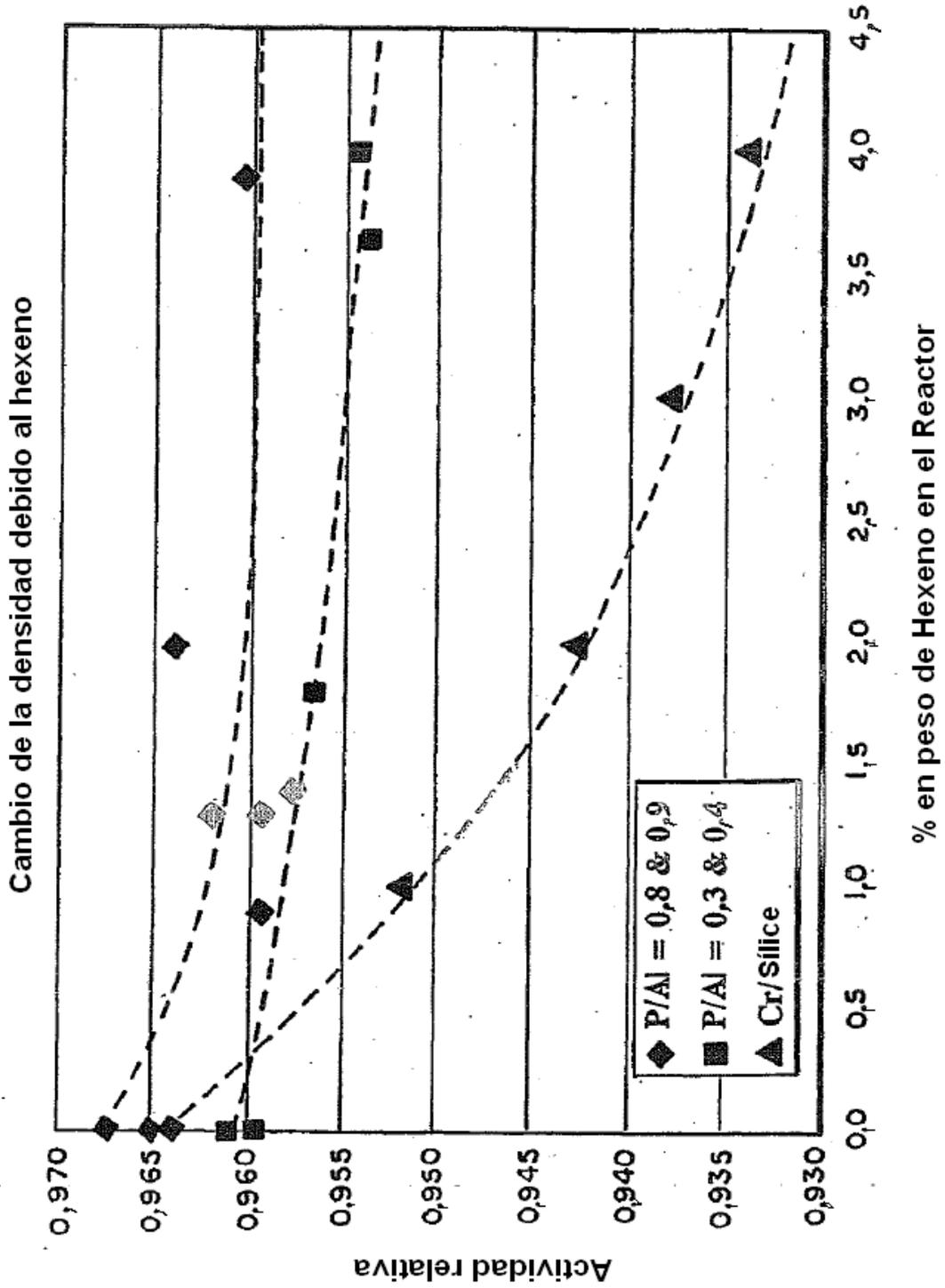
SEC-FTIR

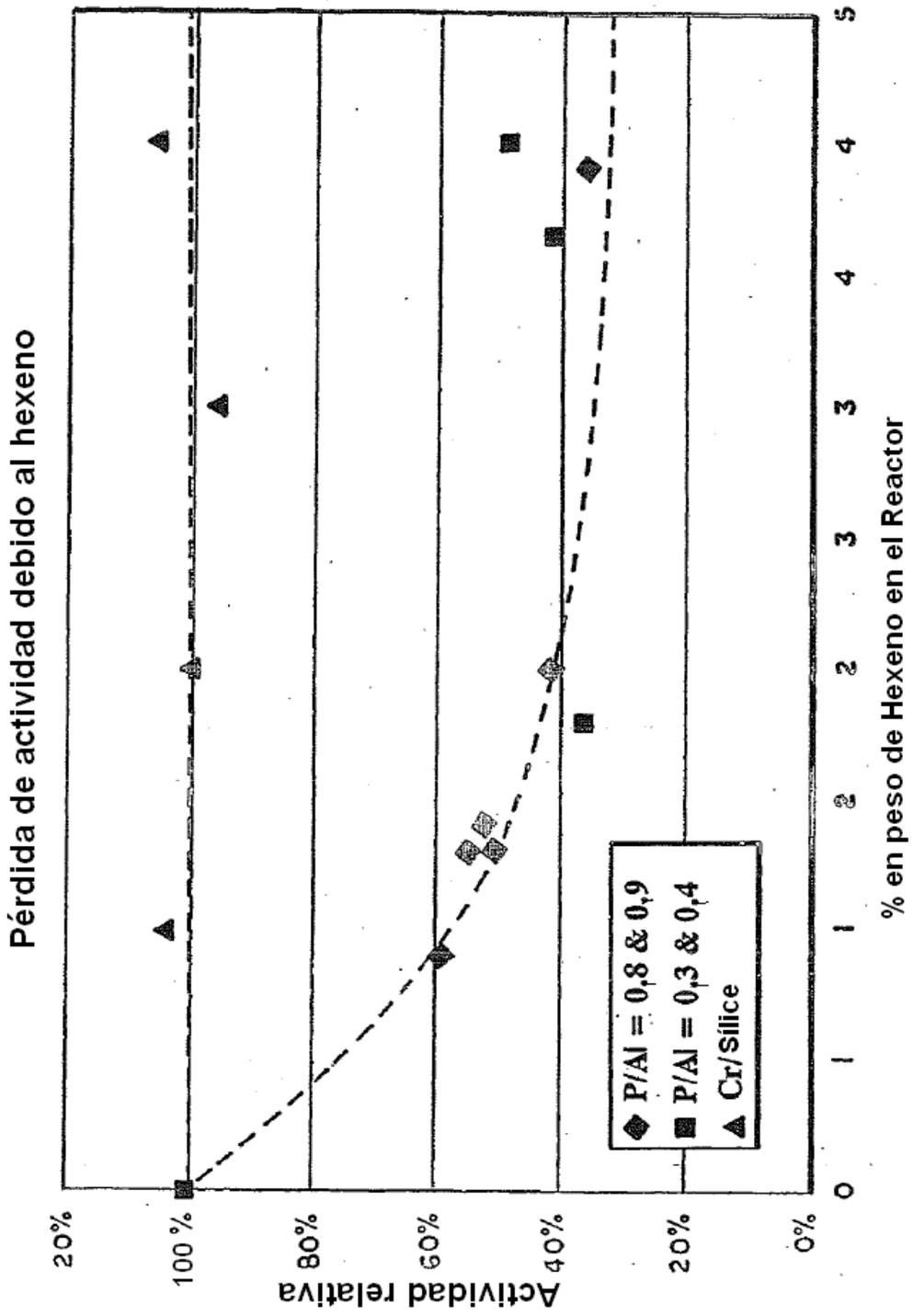
Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mz (g/mol)	PDI
410.000	7.200	2.800.000	57











**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCION**

*Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.*

**5 Documentos de patentes citados en la descripción**

- US 5037911 A [0007]
- US 4596862 A [0008]
- US 5028376 A [0021]
- US 4364842 A [0023]
- 10 • US 4444965 A [0023]
- US 4364855 A [0023]
- US 4504638 A [0023]
- US 4364854 A [0023]
- US 4444964 A [0023]
- 15 • US 4444962 A [0023]
- US 4444966 A [0023]
- US 4397765 A [0023]
- US 3248179 A, Norwood [0047]
- US 4421341 A [0049]
- 20 • US 4501885 A [0049]
- US 4613484 A [0049]
- US 4737280 A [0049]
- US 5597892 A [0049]
- US 3887494 A [0107]
- 25 • US 498183 A [0107]

**Literatura no relacionada con patentes citada en la descripción**

- **T.T.P.Cheung ; K.W.Willcox ; M.P.McDaniel ;**  
**M.M.Johnson.** Structure of Coprecipitated Aluminophosphate
- 30 Catalyst Supports. Journal of Catalysis,  
 1986, vol. 102, 10-20 [0006]
- **R. Byron Bird ; Robert C. Armstrong ; Ole Hassager.**  
 Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1,  
 Fluid Mechanics. John Wiley & Sons, 1987, vol. 1
- 35 [0061] [0081]
- **Jordens K ; Wilkes GL ; Janzen J ; Rohlfing DC ;**

- Welch MB.** Polymer, 2000, vol. 41, 7175 **[0074]**
- **Randall JC ; Hsieh ET.** NMR and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure. American Chemical Society, 1984 **[0075]**
- 5 • **Witt, DR.** Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry. John Wiley and Sons, 1974 **[0077]**
- **Lenz, RW.** Organic Chemistry of Synthetic High Polymers. John Wiley and Sons, 1967 **[0077]**
- 10 • **DesLauriers PJ ; Rohlfing DC ; Hsieh ET.** Polymer, 2002, vol. 43, 159 **[0077]**
- Polymer Engineering and Science, 1988, vol. 28 (22), 1469-1472 **[0110]**
  - **J.C. Randall ; E.T. Hsieh.** NMR and Macromolecules; Sequence, Dynamic, and Domain Structure. American Chemical Society, 1984 **[0121]**
- 15