



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Organización CSA Ltda



SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

2000 - 32437

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO Copolímeros de Etileno y Alfa-Olefinas
y películas producidas a partir de los mismos

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL COB F 210 /16

71. SOLICITANTE BP chemicals limited

DOMICILIO Londres, Inglaterra

74. APODERADO Dilia María Rodríguez D'Aleman

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C. Mayo 5, 2000

REPUBLICA DE COLOMBIA

SIC
SUPERINTENDENCIA
DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD D



00 32437

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00032437 00000000

Folios: 26

Fecha (ARD): 2000-05-05 16:39:07

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombre y Apellidos o Razón Social

BP CHEMICALS LIMITED

Nº de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

INGLATERRA

Departamento o Estado

Ciudad

LONDRES

Dirección

BRITANNIC HOUSE, 1 FINSBURY CIRCUS, LONDRES EC2M
7BA, INGLATERRA

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

Dirección

Carrera 11 numero 93-43 oficina 404, Santafe de Bogotá, S.A.

DATOS DEL INVENTOR Son (2) Inventores

Nacionalidad

(72) Nombre del Inventor (es)

1) CHAI, CHOON KOOI - MALAYA

2) FRYE, CHRISTOPHER JAMES, BRITÁNICO

Dirección y Domicilio

1) 7 AVENUE VAN GOGH, DOMAINE DE CALAS, 13480 CABRIES,
FRANCIA

2) 20 CHEMIN DES CABANES, 13500 ST JULIEN-MARTIGUES,
FRANCIA

Identificación

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención COPOLIMEROS DE ETILENO Y ALFA - OLEFINAS Y PELÍCULAS
PRODUCIDAS A PARTIR DE LOS MISMOS

PRIORIDAD REIVINDICADA

Sí ☒

No ☐

(33) BRITANICA
BRITANICA

(32) MAYO 5, 1999
NOVIEMBRE 17, 1999

(31) N° Solicitud 9910370.7
9927205.6

Fuente Normativa: Convenio de París Art.4º

CLASIFICACION INTERNACIONAL

C08 F 210/16

SOLPA331

CCR/ SRR

2

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00032437 00000000

Folios: 26

Fecha (AMD): 2000-05-05 16:39:07

Tramite : 032 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 28,209
FECHA : MAYO 5 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	Nº. PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO.	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00024-9	999368	1,215,000.00

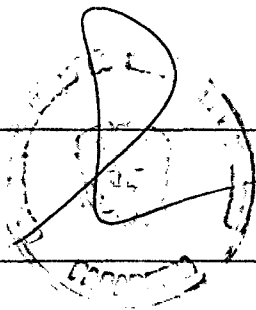
***** CONCEPTO *****

NT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	603,000.00
	TOTAL :	\$ 603,000.00

SEISCIENTOS COMO MIL PESOS

ABLE :

CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE N°.



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

Nuevos copolímeros que comprenden etileno y alfa-olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y que presentan:

- a. una densidad del orden de 0,900 a 0,940;
- b. una relación Mw/Mn aparente de 2-3,4;
- c. una relación I₂₁/I₂ de 16 a 24;
- d. una energía de activación del flujo de 28 a 45 kJ/mol;
- e. una relación Ea(HMW)/Ea(LMW)>1,1; y
- f. una relación g'(HMW)/g'(LMW) de 0,85 a 0,95.

Los copolímeros son particularmente útiles en aplicaciones de películas que muestran un excelente equilibrio de propiedades de procesado, ópticas y mecánicas. Los nuevos polímeros se pueden preparar adecuadamente en fase gaseosa en presencia de complejos de metallocenos.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	☒
Firmas debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la S.I.C.16736	☒
Recibo de la tasa respectiva	☒
Si se reivindica prioridad, el certificado respectivo (copia legalizada)	☐
Traducción oficial	☐
Capítulo descriptivo	☒
Dibujos, planos necesarios	☐
Capítulo reivindicatorio	☒
Tarjeta archivo propietario según formato	☒
Tarjeta archivo temático según formato	☒
Extracto para resumen o para publicación según formato	☒
Arte final 12 x 12 cms	☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD



FIRMA DEL APODERADO

C.C. 41.654.882

TP N° 20824 CSJ

COPOLIMEROS DE ETILENO Y ALFA-OLEFINAS Y PELICULAS PRODUCIDAS A PARTIR DE LOS MISMOS

La presente invención se relaciona con copolímeros de etileno y alfa-olefinas, en particular con copolímeros de baja densidad, y también con películas producidas a partir de dichos copolímeros.

En los últimos años han surgido muchos avances en la producción de copolímeros de poliolefinas como consecuencia de la introducción de catalizadores de metallocenos. Los catalizadores de metallocenos ofrecen la ventaja de tener una actividad en general mayor que los catalizadores Ziegler tradicionales y normalmente se describen como catalizadores que son de naturaleza monopunto. Debido a su naturaleza monopunto, los copolímeros poliolefinicos producidos por los catalizadores de metallocenos suelen ser muy uniformes en cuanto a su estructura molecular. Por ejemplo, en comparación con los materiales producidos por los catalizadores Ziegler tradicionales, dichos copolímeros presentan distribuciones de peso molecular relativamente estrechas (MWD) y una Distribución Estrecha de Ramificaciones de Cadena Corta (SCBD).

Aunque ciertas propiedades de los productos de metallocenos son realizadas por la estrecha MWD, suelen encontrarse dificultades en la elaboración de estos materiales para transformarlos en artículos y películas útiles, en relación a los materiales producidos por los catalizadores Ziegler. Además, la naturaleza uniforme de la SCDB de los materiales producidos por catalizadores de metallocenos no permite fácilmente la obtención de ciertas estructuras.

Recientemente se han publicado varias patentes dirigidas a la preparación de películas a base de polietilenos de baja densidad preparados empleando composiciones catalíticas de metallocenos.

La **WO 94/14855** describe películas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparadas usando un metalloceno, alumoxano y un soporte. El componente de metalloceno es normalmente un complejo de bis(ciclopentadienil)zirconio ejemplificado por el dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio y se emplea junto con metilalumoxano soportado sobre sílice. En esta patente, los LLDPE son descritos como presentando una estrecha relación Mw/Mn de 2,5-3,0, una relación de flujo en estado fundido (MFR) de 15-25 y bajo contenido en residuos de zirconio.

La **WO 94/26816** describe también películas preparadas a partir de copolímeros de etileno que presentan una estrecha distribución composicional. Los copolímeros se preparan igualmente a partir de metallocenos tradicionales (por ejemplo, dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)zirconio y metilalumoxano depositado sobre sílice) y se caracterizan también en dicha patente por presentar valores estrechos de la relación Mw/Mn, normalmente del orden de 3-4, y además por un valor de Mz/Mw menor de 2.

Sin embargo, se ha reconocido que los polímeros producidos a partir de estos tipos de sistemas catalíticos presentan deficiencias en cuanto a su capacidad de elaboración o procesado como consecuencia de su estrecha relación Mw/Mn. Se han propuesto varios enfoques con el fin de solucionar esta deficiencia. Un método eficaz para recuperar la capacidad de procesado de los polímeros de estrecha relación Mw/Mn consiste en el uso de ciertos catalizadores que tienen la capacidad de incorporar ramificación de cadena larga (LCB) en la estructura molecular del polímero. Dichos catalizadores han sido ampliamente descritos en la bibliografía al respecto, pudiéndose citar como ejemplos ilustrativos los documentos **WO 93/08221** y **EP-A-676421**.

Por otro lado, la **WO 97/44371** describe polímeros y películas en donde está presente ramificación de cadena larga y los productos presentan una colocación particularmente ventajosa del

comonómero dentro de la estructura del polímero. Los polímeros vienen ejemplificados por tener estrechas y amplias relaciones Mw/Mn, por ejemplo de 2,19 hasta 6, y una energía de activación del flujo, la cual es un indicador de la LCB, de 7,39 a 19,2 kcal/mol (31,1 a 80,8 kJ/mol). Sin embargo, no se dan ejemplos de polímeros con una estrecha relación Mw/Mn, por ejemplo inferior a 3,4, y que presenten también una cantidad baja o moderada de LCB, tal como se indica por una energía de activación del flujo inferior a 11,1 kcal/mol (46,7 kJ/mol).

La entidad solicitante ha comprobado que es posible preparar copolímeros de etileno y alfa-olefinas que tienen una estrecha relación Mw/Mn y una cantidad baja o moderada de LCB. Estos polímeros son adecuados para muchas aplicaciones ya conocidas por los expertos en la materia, pero en particular resultan ventajosos para la preparación de películas con un excelente equilibrio de propiedades de procesado, ópticas y mecánicas.

Por tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, teniendo dicho polímero:

- (a) una densidad del orden de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación Mw/Mn aparente de 2-3,4;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 16 a 24;
- (d) una energía de activación del flujo de 28 a 45 kJ/mol;
- (e) una relación $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW}) > 1,1$; y
- (f) una relación $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ de 0,85 a 0,95.

Copolímeros preferidos son aquellos que tienen:

- (a) una densidad del orden de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación Mw/Mn aparente de 2-3;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 18 a 24;
- (d) una energía de activación del flujo de 28 a 45 kJ/mol;
- (e) una relación $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW}) > 1,1$; y
- (f) una relación $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ de 0,85 a 0,95.

Copolímeros más preferidos son aquellos que tienen:

- (a) una densidad del orden de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación Mw/Mn aparente de 2,5-3;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 18 a 24;
- (d) una energía de activación del flujo de 30 a 35 kJ/mol;
- (e) una relación $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW}) > 1,2$; y
- (f) una relación $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ de 0,85 a 0,95.

Por la expresión "relación Mw/Mn aparente" se quiere dar a entender un valor de Mw/Mn sin corregir para la ramificación de cadena larga.

El significado de los parámetros $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW})$ y $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ se describe más adelante. También se describen más adelante los procedimientos experimentales para llevar a cabo sus mediciones.

Los polímeros contienen una cantidad de LCB que es claramente visible mediante técnicas tales como GPC/viscometría y energía de activación del flujo. El contenido en LCB es menor que el registrado en muchas de las publicaciones anteriores, pero todavía es suficiente, cuando se combina con una relación Mw/Mn ampliada, para proporcionar una capacidad de procesado mejorada en comparación con los

polímeros lineales de estrecha MWD (M_w/M_n inferior a 3 aproximadamente) y que no contienen LCB.

Para la medición de la LCB, esta entidad solicitante ha comprobado que las técnicas de mayor utilidad son aquellas que tienen una sensibilidad particular a la presencia de LCB en las cadenas de alto peso molecular. Para estas moléculas de alto peso molecular, los efectos físicos de la LCB sobre las propiedades en solución y en estado fundido del polímero son máximos. Por tanto, se facilita la detección de LCB empleando métodos basados en las propiedades en solución y en estado fundido.

La energía de activación del flujo se emplea normalmente como un indicador de la presencia de LCB en polietilenos, tal como se resume en la referida **WO 97/44371**. Para las cantidades más bajas de LCB, para las cuales la energía de activación global es del orden de 28 a 45 kJ/mol, se ha comprobado que la LCB tiene un fuerte efecto sobre la energía de activación tal como se mide a bajas velocidades de ensayo, es decir, la región en la cual la reología viene dominada por la especie de alto peso molecular (HMW). Por tanto, la relación de la energía de activación derivada de los datos de baja velocidad $E_a(\text{HMW})$ tiende a exceder de aquella derivada de los datos de alta velocidad $E_a(\text{LMW})$. En consecuencia, los polímeros que contienen LCB predominantemente en las cadenas de alto peso molecular tienden a mostrar una relación $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW})$ superior a la unidad.

Otro método bien establecido para indicar la presencia de LCB es la cromatografía de permeación de gel con detección en línea de la viscosidad (GPC/OLV). A través de la combinación de los datos procedentes de dos detectores, se puede derivar la relación g' como una función del peso molecular; g' es la relación de la viscosidad intrínseca medida $[\eta]$ dividida por la viscosidad intrínseca $[\eta]_{\text{lineal}}$ de un polímero lineal que tiene el mismo peso molecular. En polímeros que contienen LCB, la g' medida a elevados pesos moleculares tiende a ser menor que aquella medida a bajos pesos moleculares. Para cuantificar este efecto, la entidad solicitante ha utilizado una simple relación $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ en donde $g'(\text{HMW})$ es el valor medio ponderado de g' calculado para el 30% del polímero que tiene el peso molecular más elevado, mientras que $g'(\text{LMW})$ es el valor medio ponderado de g' calculado para el 30% del polímero que tiene el peso molecular más bajo. Para polímeros lineales, g' es igual a 1 en todos los pesos moleculares y, de este modo, $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ es también igual a 1 cuando no está presente LCB. Para polímeros que contienen LCB, la relación $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ es inferior a 1. Ha de observarse que los datos de g' pueden ser corregidos respecto al efecto de la ramificación de cadena corta (SCB). Esto se efectuará normalmente empleando un valor medio del contenido en SCB, aplicándose la corrección uniformemente en todos los pesos moleculares. Dicha corrección no ha sido aplicada aquí debido a que en la medición de la relación $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ se aplicará la misma corrección a ambos valores de g' y no existirá un efecto neto sobre los resultados aquí ofrecidos.

Otro método para cuantificar el contenido en LCB en polietilenos consiste en la Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13 (^{13}C -NMR). Para las bajas cantidades de LCB observadas para los polímeros de la invención, en general se admite que esta técnica puede proporcionar una cuantificación fiable del número de puntos LCB presentes en el polímero cuando este último es un homopolímero o un copolímero de etileno y propileno o buteno-1. Para los fines de la presente descripción, se consigue una medición de la LCB por ^{13}C -NMR en tales polímeros mediante cuantificación del pico aislado en aproximadamente 38,3 ppm correspondiente al carbono de CH de una ramificación trifuncional de cadena larga. La expresión "ramificación trifuncional de cadena larga" quiere representar una estructura para la cual al menos los primeros cuatro átomos de carbono de cada una de las tres cadenas que radian desde el carbono de la ramificación CH están presentes todos ellos como grupos CH_2 . Deberán tomarse las debidas

precauciones en la realización de dichas mediciones para asegurar que se obtenga una relación señal: ruido suficiente para cuantificar la resonancia y que no se generen estructuras LCB falsas durante el calentamiento de las muestras mediante reacciones de radicales libres inducidas por oxidación.

El análisis de LCB por ^{13}C -NMR, antes descrito, resulta mucho más difícil cuando el copolímero contiene hexeno-1. Esto es debido a que la resonancia correspondiente a una LCB es muy próxima a, o se solapa con, aquella para el carbono de CH en el punto de ramificación de la ramificación n-butilo obtenida a partir de este comonomero. Salvo que las dos resonancias de CH puedan ser resueltas, lo cual es improbable utilizando los equipos de NMR actualmente disponibles, la LCB solo podría ser determinada para un copolímero de etileno/hexeno-1 utilizando la técnica anteriormente descrita en el caso de que la cantidad de ramificaciones n-butilo fuese tan baja, en comparación con la cantidad de LCB presente, que o bien pudiera ser ignorada o bien pudiera realizarse una resta fiable en la resonancia de CH en 38,3 ppm aproximadamente.

Usando el sistema catalítico preferido de la presente invención, se ha preparado un copolímero de etileno/buteno-1 que contiene 6,5 % en peso de buteno-1 utilizando un reactor en fase gaseosa continua. Este polímero contenía 0,12 LCB/10.000 carbonos en total utilizando la técnica ^{13}C -NMR antes descrita. El espectro se obtuvo a partir de un espectrómetro NMR de 600 MHz después de 912.000 exploraciones. El polímero contenía también 0,25 ramificaciones n-butilo/10.000 carbonos en total. No se observó oxidación detectable alguna durante este análisis con un límite de detección de aproximadamente 0,05/10.000 carbonos en total.

A pesar de un contenido medio en LCB relativamente bajo, cabría esperar que tales polímeros mostraran un comportamiento reológico distintivamente modificado en comparación con los polímeros verdaderamente lineales. Si la LCB queda concentrada en las moléculas de mayor peso molecular, como se sabe es el caso, entonces un valor medio de 0,12 de LCB/10.000 carbonos en total en el polímero entero podría corresponder a aproximadamente 0,3 o más LCB/10.000 para moléculas de un peso molecular de alrededor de un millón. Por tanto, cabría esperar que estas moléculas contengan al menos dos puntos LCB por molécula, equivalente a una estructura ramificada con 5 brazos. Se sabe que dichas moléculas exhiben propiedades reológicas muy diferentes a las exhibidas por las moléculas lineales.

Los polímeros preferidos de la invención muestran también cantidades muy bajas de insaturación vinílica, tal como se determinó por espectroscopía infrarroja o preferentemente por NMR protónica. Para un polímero con un índice de fusión (2,16 Kg) de alrededor de 1, los valores son inferiores a 0,05 grupos vinilo por 1.000 átomos de carbono o incluso tan bajos como inferiores a 0,02 grupos vinilo por 1.000 átomos de carbono. De nuevo, para un índice de fusión (2,16 Kg) de alrededor de 1, las insaturaciones totales son también bajas en comparación con algunos otros polímeros de metalocenos que contienen LCB, siendo las insaturaciones totales, medidas por NMR protónica, la suma de las insaturaciones vinilo, vinilideno e interna tri-sustituida y cis+trans di-sustituida y que tiene un valor desde menos de 0,2 a 0,5 por 1.000 átomos de carbono. Los productos con un índice de fusión más elevado o más bajo y, por tanto, con pesos moleculares medios en número más bajos o más elevados, pueden mostrar insaturaciones terminales respectivamente más altas o más bajas, en proporción al número total de extremos de cadenas presentes. Por tanto, las insaturaciones totales por 1.000 átomos de carbono son inferiores a 17.500/Mn en donde Mn es el peso molecular medio en número sin corregir para LCB, y las insaturaciones vinílicas son inferiores a 1.750/Mn.

El comonomero presente en los polímeros preferidos de la invención no está situado

aleatoriamente dentro de la estructura del polímero. Si el comonomero estuviese situado aleatoriamente, cabría esperar que la traza de elución derivada del fraccionamiento por elución, con subida de temperatura (TREF), mostrara un único pico estrecho y la endoterma de fusión, medida por calorimetría de exploración diferencial, mostrara también un pico sustancialmente singular y estrecho. Igualmente, cabría esperar que se produjera poca variación en la cantidad de comonomero medida como una función del peso molecular mediante técnicas tales como GPC/FTIR o el peso molecular de fracciones medido como una función del contenido en comonomero mediante técnicas tales como TREF/DV. Estas técnicas para la determinación de la estructura se describen también en la referida **WO 97/44371**, cuyas partes relevantes se incorporan aquí solo con fines de referencia.

Sin embargo, el comonomero puede estar situado de tal manera que proporcione una ampliación distintiva de los datos de elución TREF, frecuentemente con la aparición de uno o dos o incluso tres picos. A una densidad del polímero de alrededor de 918 Kg/m^3 los datos TREF muestran habitualmente dos picos principales, uno de ellos a 87°C aproximadamente y otro pico, distinto pero más pequeño, a 72°C aproximadamente, siendo este último de alrededor de $2/3$ de la altura del primero. Estos picos representan una heterogeneidad en la cantidad de comonomero incorporado en las cadenas poliméricas. Un tercer pico suele ser visible a 100°C aproximadamente. Sin que ello suponga una limitación a cualquier teoría en particular, se considera que este pico no es otra cosa que una consecuencia del hecho de que las moléculas poliméricas de bajo contenido en comonomero tienden a cristalizar en cristales plegados de cadena grande que se funden y disuelven en el experimento TREF en una gama estrecha de temperaturas a 100°C aproximadamente. El mismo pico puede verse muy claramente en ciertos tipos de polímeros de LLDPE producidos mediante catalizadores Ziegler y está presente en el análisis TREF de polietilenos de tipo MDPE y HDPE. De este modo, y sin que ello suponga una limitación a cualquier teoría en particular, el tercer pico a 100°C aproximadamente es más un resultado de la cristalización de moléculas lineales o casi lineales que una característica que pueda ser interpretada simplemente como representando una especie polimérica particular y separada.

El CDBI (Índice de Distribución de Ramificaciones en la Composición) de los polímeros está comprendido entre 55 y 75%, con preferencia entre 60 y 75%, reflejando el hecho de que los polímeros no son altamente homogéneos ($\text{CDBI} > \text{aprox. } 90\%$) ni altamente heterogéneos ($\text{CDBI} < \text{aprox. } 40\%$). El CDBI de un polímero se calcula fácilmente a partir de técnicas ya conocidas tal como, por ejemplo, fraccionamiento por elución por subida de temperatura (TREF) como se describe, por ejemplo, en **Wild et al., Journal of Polymer Science, Polymer Phys. Ed., Vol 20, p441 (1982)** o en la **Patente U.S. 4.798.081**.

El comportamiento observado en las endotermas de fusión por DSC refleja el comportamiento en TREF en donde se aprecian habitualmente uno, dos o tres picos. Por ejemplo, suelen apreciarse tres picos para los polímeros preferidos de una densidad de alrededor de 918 Kg/m^3 , cuando se calientan a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ después de la cristalización a la misma velocidad. Como es usual, cabría esperar que los picos observados en TREF y DSC se moviesen a temperaturas más bajas para polímeros de densidad inferior y a temperaturas más elevadas para polímeros de densidad superior. La temperatura de fusión pico T_p (la temperatura en $^\circ\text{C}$ a la cual se observa el flujo de calor máximo durante el segundo calentamiento del polímero) puede ser aproximada por la siguiente expresión dentro de los errores experimentales normales:

$$T_p = 462 \times \text{densidad} - 306$$

La cantidad de comonomero medida como una función del peso molecular por GPC/FTIR para los polímeros preferidos muestra un incremento a medida que aumenta el peso molecular. El parámetro asociado

C_{pf} es superior a 1,1. La medición de C_{pf} se describe en WO 97/44371.

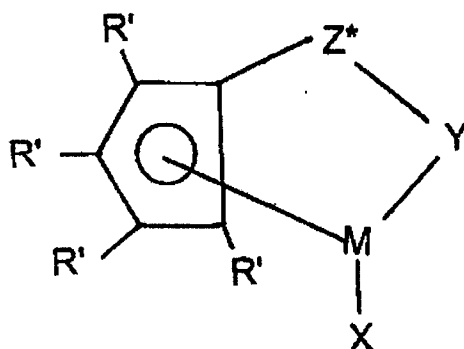
Los copolímeros preferidos de la presente invención exhiben comportamiento reológico extensional, en particular propiedades de endurecimiento por deformación plástica, consistente con la presencia de ramificación de cadena larga.

Los copolímeros de la presente invención se pueden preparar adecuadamente mediante el uso de un sistema catalítico de metalloceno que comprende, por ejemplo, un complejo de metalloceno bisCp tradicional o un complejo que tiene una configuración de "geometría constreñida" junto con un activador adecuado.

Complejos adecuados, por ejemplo, son aquellos descritos en WO 95/00526, cuya descripción se incorpora aquí solo con fines de referencia.

Los activadores adecuados pueden comprender compuestos de aluminoxano o boro tradicionales, por ejemplo, boratos, tal como se describe igualmente en la referida WO 95/00526.

Los complejos de metallocenos preferidos para utilizarse en la preparación de los copolímeros únicos de la presente invención, pueden estar representados por la fórmula general:
en donde:



R' en cada aparición se elige independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos de no hidrógeno y, opcionalmente, formando conjuntamente dos grupos R' (en donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) un derivado divalente de los mismos conectado a posiciones adyacentes del anillo ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

X es un grupo dieno η^4 -enlazado neutro que tiene hasta 30 átomos de no hidrógeno, y que forma un complejo π con M ;

Y es $-O-$, $-S-$, $-NR^*-$, $-PR^*-$;

M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal de $+2$;

Z^* es SiR^{*2} , CR^{*2} , $SiR^{*2}SiR^{*2}$, $CR^{*2}CR^{*2}$, $CR^{*}=CR^{*}$, $CR^{*2}SiR^{*2}$ ó GeR^{*2} en donde:

R^* en cada aparición es independientemente hidrógeno o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R^* hasta 10 átomos de no hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R^* de Z^* (cuando R^* no es hidrógeno) o un grupo R^* de Z^* y un grupo R^* de Y , forman un sistema de anillos.

Ejemplos de grupos X adecuados incluyen:

- s-trans- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno;
- s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno;
- s-trans- η^4 -2,4-hexadieno;
- s-trans- η^4 -1,3-pentadieno;
- s-trans- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno;

s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno;
s-cis- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno;
s-cis- η^4 -1,4-dibenzil-1,3-butadieno;
s-cis- η^4 -1,3-pentadieno;
s-cis- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno
formando dicho grupo s-cis dieno un complejo π , como aquí se define, con el metal.

Más preferentemente, R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo o fenilo, o bien dos grupos R' (excepto hidrógeno) están enlazados entre si, siendo con ello el grupo $C_5R'_4$ entero, por ejemplo, un grupo indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, tetrahidrofluorenilo u octahidrofluorenilo.

Grupos Y muy preferidos son grupos que contienen nitrógeno o fósforo y que contienen un grupo correspondiente a la fórmula $-N(R'')$ o $P(R'')$ en donde R'' es hidrocarbilo C_{1-10} .

Los complejos más preferidos son complejos de amidosilano- o amidoalcanodiilo.

Los complejos más preferidos son aquellos donde M es titanio.

Complejos específicos adecuados para usarse en la preparación de los nuevos copolímeros de la presente invención son aquellos descritos en la referida WO 95/00526, y en este sentido se incorporan aquí solo con fines de referencia.

Un complejo particularmente preferido para emplearse en la preparación de los nuevos copolímeros de la presente invención es (t-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetil silanotitanio- η^4 -1,3-pentadieno.

El activador puede ser preferentemente un compuesto de boro, por ejemplo, un borato tal como sales amónicas, en particular:

- tetrafenilborato de trimetilamonio,
- tetrafenilborato de trietilamonio,
- tetrafenilborato de tripropilamonio,
- tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,
- tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,
- tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,
- tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,
- tetraquis(pentafluorfenil)borato de trimetilamonio,
- tetraquis(pentafluorfenil)borato de trietilamonio,
- tetraquis(pentafluorfenil)borato de tripropilamonio,
- tetraquis(pentafluorfenil)borato de tri(n-butil)amonio,
- tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
- tetraquis(pentafluorfenil)borato de N,N-dietilanilinio.

Otro tipo de activador adecuado para usarse con los complejos de metallocenos de la presente invención son los productos de reacción de (A) compuestos iónicos que comprenden un catión y un anión en donde el anión tiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo y (B) un compuesto de organo-metal o -metaloide en donde el metal o el metaloide pertenece a los grupos 1-14 de la Tabla Periódica.

Activadores adecuados de este tipo se describen en WO 98/27119, cuyas porciones relevantes se incorporar aquí solo con fines de referencia.

Un activador preferido particular de este tipo es el producto de reacción de tris(pentafluorfenil)-4-(hidroxifenil) boratos de alquilamonio con trialkilaluminio. Por ejemplo, un activador preferido es el producto

de reacción de tris(pentafluorfenil) (4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado) metil amonio con trietilaluminio.

La relación molar de complejo de metaloceno a activador, usada en el procedimiento de la presente invención, puede ser del orden de 1:10000 a 100:1. Una gama preferida es de 1:5000 a 10:1 y más preferentemente de 1:10 a 10:1.

El sistema catalítico de metaloceno adecuado para usarse en la presente invención se encuentra muy adecuadamente soportado. En general, el soporte puede ser un sólido orgánico o inorgánico, inerte. Sin embargo, se prefieren los soportes particularmente porosos tales como talco, óxidos inorgánicos y materiales de soporte resinosos tales como poliolefinas, los cuales presentan ventajas ya bien conocidas en la catálisis. Materiales de óxidos inorgánicos adecuados que pueden ser usados incluyen óxidos de metales del Grupo 2, 13, 14 ó 15, tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina y mezclas de los mismos.

Otros óxidos inorgánicos que pueden ser usados, bien solos o bien en combinación con la sílice, alúmina o sílice-alúmina, son magnesia, titania o zirconia. Se pueden emplear otros materiales de soporte adecuados tales como poliolefinas finamente divididas, por ejemplo, polietileno.

El material de soporte más preferido para usarse con los catalizadores soportados según el procedimiento de la presente invención es la sílice. Sílices adecuadas incluyen las sílices Crosfield ES70 y Grace Davison 948.

El material de soporte se puede someter a tratamiento térmico y/o tratamiento químico para reducir el contenido en agua o el contenido en hidroxilo del material de soporte. Normalmente, los agentes deshidratantes químicos son hidruros metálicos, aluminio-alquilo y haluros, reactivos. Antes de su uso, el material de soporte se puede someter a tratamiento a temperaturas de 100 a 1000°C y con preferencia de 200 a 850°C, en una atmósfera inerte bajo presión reducida, por ejemplo, durante 5 horas.

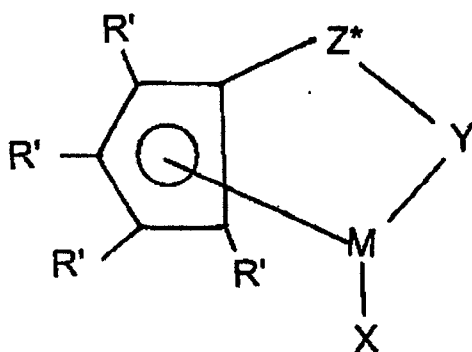
El material de soporte se puede tratar previamente con un aluminio-alquilo a una temperatura de -20°C a 150°C, preferentemente de 20°C a 100°C.

El soporte pretratado se recupera preferentemente antes de su uso en la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención.

Los copolímeros de la presente invención comprenden copolímeros de etileno y alfa-olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Alfa-olefinas preferidas comprenden 1-buteno, 1-hexeno y 4-metil-1-penteno. Una alfa-olefina particularmente preferida es 1-hexeno.

De este modo, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de los copolímeros anteriormente descritos, que comprende polimerizar etileno y alfa-olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono en presencia de un sistema catalítico que comprende:

- (a)
- (b) un complejo de metaloceno de fórmula general:



en donde:

R' en cada aparición se elige independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos de no hidrógeno y, opcionalmente, formando conjuntamente dos grupos R' (en donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) un derivado divalente de los mismos conectado a posiciones adyacentes del anillo ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

X es un grupo dieno η^4 -enlazado neutro que tiene hasta 30 átomos de no hidrógeno, y que forma un complejo π con M;

Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*;

M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal de +2;

Z* es SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ ó GeR^*_2 en donde:

R* en cada aparición es independientemente hidrógeno o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R* hasta 10 átomos de no hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno) o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y, forman un sistema de anillos;

(c) un activador; y

(d) un soporte.

Los copolímeros de la presente invención se preparan más adecuadamente en fase gaseosa, en particular según un proceso continuo operando a una temperatura de $>60^\circ\text{C}$ y más preferentemente a una temperatura de 75°C o superior. El procedimiento preferido es aquel que comprende un reactor de lecho fluidificado. Un procedimiento en fase gaseosa particularmente adecuado es el descrito en EP 699213, incorporada aquí solo con fines de referencia.

Cuando se preparan mediante el uso de los sistemas catalíticos preferidos descritos anteriormente, los copolímeros únicos de la presente invención tienen un contenido en titanio de 0,1 a 2 ppm.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un copolímero que comprende etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y que presenta:

- (a) una densidad de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación Mw/Mn aparente de 2,5-3;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 15 a 25; y
- (d) un punto de fusión de 95 a 135°C .

Los copolímeros de acuerdo con la presente invención se pueden emplear para preparar la gama completa de productos normalmente producidos a partir de productos de copolímeros de polietileno en la gama de densidades de 900 a 940 Kg/m^3 . También se puede emplear en mezcla con otros polímeros tales como polietilenos de baja densidad, polietilenos lineales de baja densidad, polietilenos de densidad media, polietilenos de alta densidad, plastómeros y elastómeros. Ejemplos de aplicaciones incluyen el moldeo por inyección, el roto-moldeo y la extrusión para formar tubos, láminas, películas, fibras, géneros no tejidos, recubrimientos para cables y otros usos ya bien conocidos para los expertos en la materia.

De este modo, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una mezcla de dos o más componentes que comprenden:

- (a) de 1 a 99% en peso aproximadamente de un copolímero como se ha descrito anteriormente; y

- (b) de 99 a 1% en peso aproximadamente de una o más resinas que son diferentes del componente (a).

Los productos son adecuados en particular para la producción de películas y láminas preparadas usando métodos tradicionales bien conocidos en la técnica. Ejemplo de tales métodos son el soplado de películas, el moldeo de películas y la orientación del producto parcialmente cristalizado. Las películas exhiben buena capacidad de procesado, propiedades ópticas y mecánicas mejoradas y buenas propiedades de termo-sellado.

Las películas exhiben una claridad óptica del orden de 3 a 20, un impacto de dardo de > 100 g y también exhiben un bajo contenido en extractables en hexano del orden de 0,1 a 1,5%.

Así, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una película que exhibe una claridad óptica, determinada por ASTM D-1003, de 3 a 20, un impacto de dardo, medido por ASTM D-1709 de > 100 g, un contenido en extractables en hexano de 0,1-1,5%, comprendiendo dicha película un copolímero de etileno y de una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y que presenta:

- (a) una densidad del orden de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación Mw/Mn aparente de 2-3,4;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 16 a 24;
- (d) una energía de activación del flujo de 28 a 45 kJ/mol;
- (e) una relación $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW}) > 1,1$; y
- (f) una relación $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ de 0,85 a 0,95.

Películas preferidas son aquellas que exhiben una claridad óptica, determinada por ASTM D-1003, de 3 a 20, un impacto de dardo, medido por ASTM D-1709, de > 100 g, un contenido en extractables en hexano de 0,1-1,5%, comprendiendo dicha película un copolímero de etileno y de una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y que presenta:

- (a) una densidad del orden de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación Mw/Mn aparente de 2,5 a 3;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 18 a 24;
- (d) una energía de activación del flujo de 30 a 35 kJ/mol;
- (e) una relación $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW}) > 1,2$; y
- (f) una relación $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ de 0,85 a 0,95.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una película que exhibe una claridad óptica, determinada por ASTM D-1003, de 3 a 20, un impacto de dardo, medido por ASTM D-1709, de > 100 g, un contenido en extractables en hexano de 0,1-1,5%, comprendiendo dicha película un copolímero de etileno y de una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y que presenta:

- (a) una densidad de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación Mw/Mn aparente de 2,5-3;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 15 a 25; y
- (d) un punto de fusión de 95 a 135°C.

Las películas pueden resultar adecuadas para varias aplicaciones, por ejemplo, para aplicaciones industriales, aplicaciones de venta al por menor, aplicaciones para el envasado de productos alimenticios, aplicaciones para el envasado de productos no alimenticios y aplicaciones médicas. Ejemplos incluyen películas para bolsas, bolsas para guardar ropa, sacos para comestibles, bolsas para mercancías, bolsas para auto-servicio, envolturas para comestibles en húmedo, envolturas para productos alimenticios,

envolturas elásticas para pallets, empaquetado y recubrimiento, revestimientos industriales, sacos para basura, bolsas para trabajos fuertes, películas agrícolas, revestimientos para pañales, etc.

Las películas pueden ser usadas como películas contraíbles, películas adherentes, películas elásticas, películas de sellado o de cualquier otro tipo adecuado.

Métodos de ensayo

Índice de fusión (190/2,16): se midió de acuerdo con ISO 1133.

Relación de flujo en estado fundido (MFR): se calculó a partir de la relación de las velocidades de flujo determinadas de acuerdo con ISO 1133 bajo las condiciones (190/21,6) y (190/2,16).

Densidad: se midió empleando una columna de densidad de acuerdo con ISO 1872/1-1986, excepto que los extruidos para el índice de fusión no fueron recocidos si no que se dejaron enfriar sobre una lámina de material polimérico durante 30 minutos.

Distribución de peso molecular aparente y promedios asociados, sin corregir respecto a la ramificación de cadena larga: se determinaron mediante cromatografía de permeación de gel empleando un cromatógrafo Waters 150 CV. El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno a 145°C, estabilizado con 0,05% de BHT. La velocidad de flujo nominal fue de 1 ml/minuto. Se prepararon soluciones de concentración 0,05-0,1% p/p a 155°C durante 1,5-2 horas con agitación y el volumen de inyección nominal se estableció en 250 ml. Se emplearon 3 columnas Shodex AT80M/S con un recuento de placas (a la mitad de la altura) de normalmente 23.000. Para estos estudios se utilizó solo el detector del refractómetro diferencial. La calibración se consiguió empleando referencias de polietileno lineal de amplio peso molecular como se ha descrito anteriormente (Analysis, 1976, Vol 4 no 10, p450). Respecto a la ampliación de la dispersión en la forma descrita por Hamielec (J.Appl. Polymer Sci., 14, 1519(1970). Esta calibración ha sido verificada contra polietileno NIST con certificación SRM1475, siendo los valores obtenidos de 52.000 para Mw y de 19.800 para Mn.

Distribución de peso molecular y promedios asociados, corregidos respecto a LCB, junto con valores g' como una función de MW: se determinaron mediante GPC/OLV empleando un Waters 150CV acoplado con un viscosímetro diferencial Viscotek 150R. Para el tratamiento de datos se utilizó el software Trisec versión 3 suministrado por Viscotek. Como polímero lineal de referencia se utilizó SRM1475. El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno a 142°C, estabilizado con 0,2 g/l de Santonox R. La velocidad de flujo fue nominalmente de 1 ml/minuto, el volumen de inyección de 400 μ m y la concentración inyectada de 0,7 a 0,8 mg/ml. El sistema se operó con tres columnas Shodex AT806MS, UT607S y AT804S, más una columna Waters HR2. Se construyó una calibración universal empleando referencias de poliestireno estrecho y las constantes Mark Houwink así obtenidas experimentalmente para poliestireno fueron $\log K = -3,8283$, $\alpha = 0,687$. Las constantes Mark Houwink para polietileno obtenidas a partir del análisis de SRM1475 fueron $\log K = -3,335$, $\alpha = 0,705$ y las mismas se emplearon en los cálculos de g' .

Los valores para $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ se obtuvieron a partir de mediciones g' vs peso molecular obtenidas empleando el sistema GPC/OLV. Los valores se calcularon como el valor medio ponderado en la gama de interés, como sigue:

$$g'(\text{HMW}) / g'(\text{LMW}) = \sum_{i=1}^{100} w_i \cdot g'_i / \sum_{i=1}^{100} w_i \cdot g'_i$$

en donde para cada corte de peso molecular de la MWD, w_i es el peso relativo de polímero presente, g'_i es el parámetro g' medido a ese peso molecular e i_x define el corte en la MWD en el cual un x% en peso del polímero tiene el peso molecular más bajo.

Comportamiento en fusión: se determinó por calorimetría de exploración diferencial empleando un instrumento Perkin Elmer DSC-7, siguiendo la metodología indicada en ASTM D3417, excepto que el primer calentamiento se llevó a cabo a 20°C/minuto. La temperatura de fusión pico se tomó como la temperatura correspondiente al flujo de calor máximo observado durante el segundo calentamiento del polímero a 10°C/minuto.

Contenido en titanio de los copolímeros: se midió indirectamente a partir de un análisis por fluorescencia de rayos X (XFR) del contenido en silicio del polímero y de la composición conocida del catalizador en términos de sílice y especies reactivas soportadas sobre la misma. La cantidad de titanio en el catalizador se determinó mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) o por absorción atómica (AA).

Contenido en extractables en hexano después de la extracción durante 2 horas: se determinó sobre muestras de película de acuerdo con ASTM D-5227, excepto que el volumen usado de disolvente fue de 300 ml.

Impacto de dardo: se midió mediante ASTM D1709; resistencia al desgarramiento se midió mediante ASTM D1922; y claridad óptica se midió mediante ASTM D1003.

Medición de la energía de activación del flujo (E_a).

Se realizaron mediciones reológicas en un Rheometrics RDS-2 con placas paralelas de 25 mm de diámetro en el modo dinámico. Se llevaron a cabo inicialmente dos experimentos de exploración de la deformación (SS) para determinar la deformación viscoelástica lineal que generaría una señal de par torsor mayor del 10% de la escala completa (2000 g-cm) del transductor en las gamas completas de frecuencia (por ejemplo, 0,01 a 100 rad/s y de temperatura (por ejemplo, 170 a 210°C). El primer experimento SS se efectuó a la temperatura de ensayo más alta (por ejemplo, 210°C) con una frecuencia aplicada baja de 0,1 rad/s. Este ensayo se emplea para determinar la sensibilidad del par torsor a baja frecuencia. El segundo experimento se realizó a la temperatura de ensayo más baja (por ejemplo, 170°C) con una frecuencia aplicada alta de 100 rad/s. Esto es para asegurar que la deformación aplicada seleccionada se encuentre bien dentro de la región viscoelástica lineal del polímero, de manera que las mediciones reológicas oscilatorias no induzcan cambios estructurales en el polímero durante el ensayo. Este procedimiento fue realizado para todas las muestras.

Las propiedades reológicas dinámicas en bruto (por ejemplo, G' , G'' y η^*) de todos los polímeros se midieron entonces a 170°, 190° y 210°C. A cada temperatura, se llevaron a cabo exploraciones como una función de la frecuencia de esfuerzo cortante angular (de 100 a 0,01 rad/s) a una deformación por esfuerzo cortante constante determinada adecuadamente por el procedimiento anterior.

Los datos reológicos dinámicos fueron analizados entonces empleando el Rheometrics RHIOS V4.4 Software. Se seleccionaron las siguientes condiciones para la superposición tiempo-temperatura (t-T) y para la determinación de las energías de activación del flujo (E_a) de acuerdo con la ecuación de Arrhenius $a_T = \exp(E_a/kT)$, la cual relaciona el factor de cambio (a_T) a (E_a):

Parámetros Reológicos:	$G'(w)$, $G''(w)$ & $h^*(w)$
Temperatura de Referencia:	190°C
Modo de Cambio:	2D (es decir, cambios horizontales y verticales)
Precisión de Cambio:	Alta
Modo de Interpolación:	Ranura

La energía de activación del flujo, tal como se obtiene por el procedimiento de

superposición t-T anterior, en la cuatro décadas de la frecuencia de ensayo (es decir, 0,01 a 100 rad/s), se define como una energía media de activación del flujo, $E_a(\text{media})$, mientras que en las dos décadas de frecuencia angular de 0,01 a 1 rad/s, se define como la energía de activación del flujo a peso molecular más elevado, $E_a(\text{HMW})$, y en las dos décadas de frecuencia angular de 1 a 100 rad/s, se define como la energía de activación del flujo a peso molecular más bajo, $E_a(\text{LMW})$.

La presente invención será ilustrada ahora adicionalmente por referencia a los ejemplos siguientes.

Preparación del catalizador

(i) Tratamiento de sílice

En un recipiente de 240 litros se preparó, bajo nitrógeno, una suspensión de sílice Grace 948 (13 Kg, previamente calcinada a 250°C durante 5 horas) en 110 litros de hexano. Se añadió 1 litro de una solución en hexano conteniendo 2 g/l de Stadis 425 y se agitó a temperatura ambiente durante 5 minutos. A la suspensión agitada se añadieron lentamente, durante 30 minutos, 29,1 litros de una solución de 892 mmol Al/l de trietilaluminio (TEA) en hexano, al tiempo que se mantenía la temperatura de la suspensión en 30°C. La suspensión se agitó durante 2 horas más. El hexano fue filtrado y la sílice lavada con hexano, de manera que el contenido en aluminio en el lavado final fue inferior a 0,5 mmol Al/litro. Por último, la suspensión se secó en vacío a 60°C para obtener un polvo de sílice tratado que fluía libremente con un contenido en disolvente residual inferior a 0,5% en peso.

(ii) Producción del catalizador

Todas las etapas de la producción del catalizador, salvo que se indique lo contrario, fueron realizadas a 20°C. Se añadieron 3 l de tolueno a un recipiente de 24 l equipado con un agitador de turbina y agitado a 300 rpm. Durante 15 minutos, se añadieron 5,01 litros de una solución al 9,5% en peso en tolueno de tris(pentafluorfenil) (4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilamonio. A continuación, se añadieron, durante 15 minutos, 1,57 litros de una solución de 250 mmol Al/l en tolueno de trietilaluminio y la mezcla se agitó durante 30 minutos. La solución obtenida fue transferida entonces bajo nitrógeno, con agitación durante 2 horas, a un recipiente de 80 l conteniendo 10 Kg de la sílice tratada con TEA anteriormente descrita. Se introdujeron entonces rápidamente 60 l de hexano y se mezcló durante 30 minutos. Durante 15 minutos, se añadieron 1,83 Kg de una solución al 7,15% en peso en heptano de (t-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetilsilanotitanio- η^4 -1,3-pentadieno. Se continuó la mezcla durante 1 hora y se añadió entonces 1 litro de una solución de 2 g/l de hexano de stadis 425. La suspensión espesa del catalizador fue transferida entonces a un recipiente de 240 litros de volumen y se añadieron 70 litros de hexano. El exceso de disolvente fue separado por decantación y se añadieron otros 130 litros de hexano. Este proceso fue repetido hasta que permanecían menos de 0,2 litros de tolueno en el disolvente. Se añadió entonces 1 litro de una solución de 2 g/l de hexano de stadis 425 y el catalizador se secó bajo vacío a 40°C hasta un nivel de disolvente residual de 1% en peso.

(iii) Polimerización usando un reactor de lecho fluidificado continuo

Ejemplo 1

A un reactor de lecho fluidificado continuo de 45 cm de diámetro se alimentaron etileno, 1-hexeno, hidrógeno y nitrógeno. Del reactor se retiraba de forma continua polímero producto. Las condiciones operativas se ofrecen en la Tabla 1.

Los resultados son ofrecidos en la siguiente Tabla 2 junto con valores típicos de un copolímero de LLDPE de etileno y 1-hexeno ejemplificado en la bibliografía según WO 94/14855.

Después de la desgasificación, el producto en polvo extraído del reactor se transformó utilizando una extrusionadora de doble tornillo ZSK58 (consistiendo el paquete de aditivos en 1250 ppm de estearato de calcio, 500 ppm de Irganox 1076 y 800 ppm de Irgafos PEPQ). Se produjo película soplada a 50 Kg/h en una línea de película Reifenhauser equipada con una boquilla de 150 mm de diámetro y con un espacio de separación en la boquilla de 2,3 mm. las condiciones de la extrusión de la película y las propiedades de las películas resultantes se muestran también en la Tabla 2.

Ejemplos 2 y 3

El catalizador del ejemplo 1 se utilizó para producir los copolímeros de etileno/1-hexeno de los ejemplos 2 y 3 usando las condiciones de polimerización mostradas en la Tabla 1. Las propiedades estructurales de estos copolímeros y de las películas obtenidas a partir de los mismos se indican en la Tabla 2.

Ejemplos 4 y 5

Se amplió de escala el procedimiento usado en el ejemplo 1 para producir un catalizador con un tamaño de lote de aproximadamente 75 Kg. Este catalizador se utilizó para preparar copolímeros en un reactor de fase gaseosa a escala comercial de 5 metros de diámetro, empleando de nuevo las condiciones de polimerización mostradas en la Tabla 1. Se prepararon copolímeros de etileno y 1-hexeno con un índice de fusión de alrededor de 1 g/10 min. y con una densidad de 0,918 g/cc. Las propiedades estructurales de los copolímeros y de las películas obtenidas a partir de los mismos se muestran en la Tabla 2

Tabla 1

Ejemplo	1	2	3	4	5
Presión total (bar)	17,9	18,9	19,0	19,8	20
Temperatura (°C)	80	75	70	75	75
Presión etileno (bar)	5,6	5,7	4,0	8,1	8,2
Relación H ₂ /C ₂	0,0020	0,0025	0,0024	0,0023	0,0023
Relación C ₆ /C ₂	0,0040	0,0044	0,0036	0,0050	0,0049
Producción (K/hr)	41	45	38	8700	10000

18
18

Tabla 2. Propiedades estructurales y de las películas

Propiedad/Condición	Ejemplo 1	2	3	4	5	LLDPE*
Índice de fusión (dg/min)	1,04	1,57	1,2	1,3	1,07	1,0
MFR (I ₂₁ /I ₂)	20,2	21,5	22,9	19,8	21,3	18
Densidad (g/cc)	0,9185	0,9173	0,9198	0,9189	0,9184	0,918
M _w (sin corregir para LCB)	92,200	85,500	93,800	96,000	102,600	
M _w /M _n (sin corregir para LCB)	2,33	2,5	3,2	2,7	2,6	2,6
g'(HMW)/g'(LMW)	0,912	0,915	0,912			
Energía de activación de flujo (kJ/mol)	32			32	33	
Ea(HMW)/Ea(LMW)	1,55			1,29	1,34	
Temperatura de fusión pico °C	116,4	117,3	118,4	117,9	118,0	115
CDBI (%)	73					
Análisis de silicio por XRF (ppm p/p)				168	180	
Contenido en titanio (ppm)				0,32	0,35	
Impacto de dardo (g)	>1200	>1200	>1200	>1300	>1300	>800
Insaturaciones por ¹ H nmr						
Cis + trans	0,05	0,04				
Tri	0,07	0,06				
Vinilo	<0,02	<0,02				
Vinilideno	<0,02	<0,02				
Extractables en hexano (% en peso)	0,3					0,6
Claridad óptica (%)	9,6	13,5	19,6	9,8	9	5-7
Brillo	58,3	44,6	34,1	54	59	
Resistencia al desgarramiento MD (g/25 µm)	188	210	210	174	157	370

Nota: * representa datos publicados en la WO 94/14855

Ejemplo 6

Un producto preparado por una vía similar a la del ejemplo 1 y que tiene un índice de fusión de 1,23 y una densidad de 918,2, fue soplado para formar una película fina empleado una línea de extrusión Reifenhauser equipada con una boquilla de 60 mm de diámetro y con un espacio de separación en la boquilla de 2,4 mm. la relación de soplado fue de 3:1. Se extrusionaron tanto el producto puro como una mezcla con 20% de copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) (3% VA, VF22F564 suministrado por BP Chemicals). Los resultados se ofrecen en la Tabla 3 en comparación con una LLDPE comercial, Dowlex 2045. Puede apreciarse que para los ejemplos 6a-c no existe ninguna desventaja importante de procesado en comparación con el LLDPE, al tiempo que las propiedades mecánicas muestran una mejora considerable en el impacto de dardo, resistencia al desgarramiento en la dirección de la máquina (MD) y propiedades ópticas. En el caso de la película del ejemplo 6c se observó una extrusión estable a un espesor de 8 µm, indicando ello propiedades altamente beneficiosas en cuanto al descenso y estabilidad del parísón.

Tabla 3

Ejemplo	6(a)	6(b)	6(c)	Dowlex 2045	Dowlex 2045
Mezcla	Puro	+20%EVA	Puro	Puro	+20%EVA
Presión masa fundida (bar)	465	450	430	485	460
Carga motor (Amps)	480	450	450	440	43075
Producción (Kg/hr)	339	353	275	336	340
Espesor película (µm)	15	15	8	15	15
Impacto de dardo (g)	>550*	365	>450*	110	83
Desgarramiento MD (g/25µm)	197	106	174	150	74
Claridad óptica (%)	14	6	11	17	6
Brillo	37	67	37	34	64

* medición limitada por la base de impacto del dardo del aparato

REIVINDICACIONES

1.- Un copolímero de etileno y de una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, caracterizado porque presenta:

- (a) una densidad del orden de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación Mw/Mn aparente de 2-3,4;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 16 a 24;
- (d) una energía de activación del flujo de 28 a 45 kJ/mol;
- (e) una relación $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW}) > 1,1$; y
- (f) una relación $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ de 0,85 a 0,95.

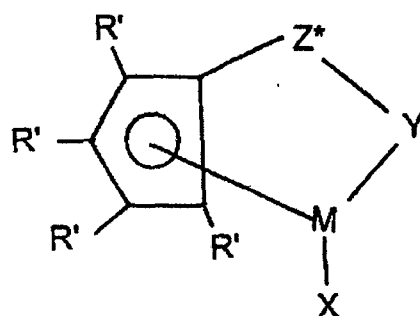
2.- Un copolímero según la reivindicación 1, caracterizado porque tiene una relación Mw/Mn aparente del orden de 2 a 3 y una relación I_{21}/I_2 de 18 a 24.

3.- Un copolímero según la reivindicación 2, caracterizado porque tiene una relación Mw/Mn aparente del orden de 2,5 a 3, un energía de activación de flujo de 30 a 35 kJ/mol y una relación $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW}) > 1,2$.

4.- Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tiene un contenido en titanio del orden de 0,1 a 2 ppm.

5.- Procedimiento para la preparación de copolímeros según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque comprende polimerizar etileno y alfa-olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono en presencia de un sistema catalítico que comprende:

- (a)
- (b) un complejo de metalloceno de fórmula general:



en donde:

R' en cada aparición se elige independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos de no hidrógeno y, opcionalmente, formando conjuntamente dos grupos R' (en donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) un derivado divalente de los mismos conectado a posiciones adyacentes del anillo ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

X es un grupo dieno η^4 -enlazado neutro que tiene hasta 30 átomos de no hidrógeno, y que forma un complejo π con M ;

Y es $-O-$, $-S-$, $-NR^*-$, $-PR^*-$;

M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal de +2;

Z^* es SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$ ó GeR^*_2 en donde:

R^* en cada aparición es independientemente hidrógeno o un miembro seleccionado entre

hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R* hasta 10 átomos de no hidrógeno y, opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno) o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y, forman un sistema de anillos;

- (c) un activador; y
- (d) un soporte.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el complejo de metalloceno es un complejo de titanio.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el complejo de metalloceno es (t-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilano-titanio- η^4 -1,3-pentadieno.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 ó 7, caracterizado porque la alfa-olefina es 1-hexeno.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque se efectúa de forma continua en fase gaseosa.

10.- Una película u otro artículo de manufactura, caracterizada porque se obtiene a partir de un copolímero según las reivindicaciones 1 a 4.

11.- Una película caracterizada porque exhibe una claridad óptica, determinada por ASTM D-1003, de 3 a 20, un impacto de dardo, medido por ASTM D-1709 de > 100 g, un contenido en extractables en hexano de 0,1-1,5%, comprendiendo dicha película un copolímero de etileno y de una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y que presenta:

- (a) una densidad del orden de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación Mw/Mn aparente de 2-3,4;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 16 a 24;
- (d) una energía de activación del flujo de 28 a 45 kJ/mol;
- (e) una relación $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW}) > 1,1$; y
- (f) una relación $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ de 0,85 a 0,95.

12.- Una película según la reivindicación 11, caracterizada porque el copolímero tiene una relación Mw/Mn aparente del orden de 2,5 a 3, una energía de activación del flujo de 30 a 35 KJ/mol y una relación $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW}) > 1,2$.

13.- Una mezcla de dos o más componentes, caracterizada porque comprende:

- (a) de 1 a 99% en peso aproximadamente de un copolímero según las reivindicaciones 1 a 4; y
- (b) de 99 a 1% en peso aproximadamente de una o más resinas que son diferentes del componente (a).

14.- Un copolímero que comprende etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, caracterizado porque presenta:

- (a) una densidad de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación Mw/Mn aparente de 2,5-3;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 15 a 25; y
- (d) un punto de fusión de 95 a 135°C.

15.- Una película caracterizada porque exhibe una claridad óptica determinada por ASTM D-1003 del orden de 3 a 20, un impacto de dardo medido por ASTM D-1709 de > 100 g, un contenido en extractables en hexano de 0,1-1,5%, comprendiendo dicha película un copolímero de etileno y de una alfa-

-20-

olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y que presenta:

- (a) una densidad de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación M_w/M_n aparente de 2,5-3;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 15 a 25; y
- (d) un punto de fusión de 95 a 135°C.

RESUMEN

Nuevos copolímeros que comprenden etileno y alfa-olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y que presentan:

- (a) una densidad del orden de 0,900 a 0,940;
- (b) una relación M_w/M_n aparente de 2-3,4;
- (c) una relación I_{21}/I_2 de 16 a 24;
- (d) una energía de activación del flujo de 28 a 45 kJ/mol;
- (e) una relación $E_a(\text{HMW})/E_a(\text{LMW}) > 1,1$; y
- (f) una relación $g'(\text{HMW})/g'(\text{LMW})$ de 0,85 a 0,95.

Los copolímeros son particularmente útiles en aplicaciones de películas que muestran un excelente equilibrio de propiedades de procesado, ópticas y mecánicas. Los nuevos polímeros se pueden preparar adecuadamente en fase gaseosa en presencia de complejos de metallocenos.

REQUISITOS MINIMOS PARA ADM

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicacion : 00032437 00000000

Folios: 26

Fecha (CMD): 2000-05-05 16:39:07

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION [✓]

MODELO DE UTILIDAD []

• Nombre e identificación del Solicitante

[]

• Nombre e identificación del Inventor

[]

• Título o nombre de la Invención

[]

• Descripción

[]

• Reivindicaciones

[]

• Resumen

[]

• Comprobante de Pago

[]

COMPLETA [✓]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

• Nombre e identificación del peticionario

[]

• Nombre e identificación del inventor o diseñador

[]

• Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse

[]

• Representación gráfica

[]

• Comprobante de pago

[]

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha:

25 28

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 00-032437.

Fecha: 8 de mayo del 2000

Se certifica que:

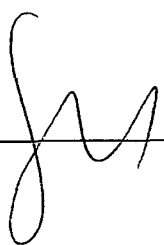
Desde fecha 23 de enero de 1996,
del folio 86.243 al folio 86.250 del
libro de Protocolo N° 297, obra el poder
N° 16.736 conferido por BP CHEMICALS
LIMITED

domiciliado(a) en Londres - Inglaterra

al doctor DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN,
CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ

Representante en Santafé de Bogotá D.C. Los
misos

Facultad para desistir si.

Revisado .

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

EXPEDIENTE 00-032437

430
2000-05-08

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI** ☒ **NO** ☐ **NO APLICABLE** ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).
- SI** ☒ **NO** ☐ **NO APLICABLE** ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).
- SI** ☒ **NO** ☐ **NO APLICABLE** ☐ Presentó, en forma correcta el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de enero del 2000).
- SI** ☒ **NO** ☐ **EXTEMPORANEAMENTE** ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris.
- SI** ☐ **NO** ☒ **NO APLICABLE** ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.
- SI** ☐ **NO** ☒ **NO APLICABLE** ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).
- SI** ☐ **NO** ☒ **CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS**

OBSERVACIONES JURIDICAS CONVENIO DE PARIS: En todo caso, deberá presentar copia certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, **en cualquier momento dentro del plazo de tres (3) meses**, contados a partir de la fecha de depósito de la solicitud posterior. La omisión de esta formalidad implicará la pérdida del derecho de prioridad.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

- SI** ☐ **NO** ☒ Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,
- SI** ☐ **NO** ☒ Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C., 8 de mayo del 2000.


EXAMINADOR JURIDICO

30
27

430
2000-06-29

Primer EXAMEN DE FORMA

Radicación no 00 32 43 7

Concepto Técnico no 1002 Clasificación Internacional de Patentes COBF 210 / 16

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | |
|--|--|
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94. |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94. |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☐ NO ☒ | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C., 00 06 29

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202017

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

372
SIN FECHA

CONCEPTO TÉCNICO N°

EXPEDIENTE N° 00-32437

IPC: C08F 210/16

Las siguientes son las observaciones que se desprenden del primer examen de forma:

La clausula 10 debe eliminarse ya que no es posible definir un producto a través de un procedimiento, la reivindicación 13 tampoco será aceptada ya que es claramente la aplicación del objeto de la solicitud, como tal puede ser presentada pero empleando expresiones indirectas; se deben modificar las clausulas 10, 11, 12 y 15 que se refieren a la película que se obtiene lógicamente con el copolímero de etileno, por lo tanto también se están refiriendo a la utilización del copolímero para lo cual se aplica lo anterior.

El título debe estar de acuerdo con lo que se pretende reclamar, en otras palabras, el procedimiento para obtener el copolímero, el copolímero obtenido y sus aplicaciones.

Todos los documentos que involucren los cambios anteriormente mencionados deben ser incluidos de nuevo (extracto, tarjetas de archivo, extracto para la publicación con las principales reivindicaciones corregidas).

Examinador Técnico de Patentes

Código 202017

29

32

EXPEDIENTE 00-032437

430
2000-07-06

AUTO 1407

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, como apoderado del solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido

ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérrese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiendo que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los

04 JUL 2000

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., 06 JUL 2000 notificado por anotación en estado de esta misma fecha.



VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI___ NO___

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA