



Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com.co
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92397

00082
58

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación: 00058851 00000002 Folios: 23

Fecha (RND): 2000-11-14 16:33:21

Trámite: 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 RESPUESTA

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SEÑORES
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

CODIGO: 08

REF.: EXPEDIENTE No. 00058851 ✓

SOLICITUD DE PATENTE: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE METALOCENO SOPORTADO Y PROCEDIMIENTO EN FASE GASEOSA PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO O PARA LA COPOLIMERIZACIÓN DE ETILENO Y α - OLEFINAS QUE TIENEN DE 3 A 10 ÁTOMOS DE CARBONO

FECHA DE SOLICITUD: Agosto 4 de 2000

ASUNTO: ATENCION AUTO PRIMER EXAMEN DE FORMA

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante en el asunto de la referencia, atenta y oportunamente doy respuesta al auto 2701, concepto técnico 1550, por el cual se hacen observaciones de carácter documental y técnico sobre la solicitud de patente arriba mencionada, las cuales atiendo a continuación:

OPORTUNIDAD

El auto que con el presente escrito se atiende fue notificado por anotación en estado del 28 de Septiembre de 2000, por lo que en la fecha estamos dentro de la oportunidad procesal para atender el requerimiento.

DOCUMENTOS

1. En el referido Auto se anota la ausencia de copias certificadas de las solicitudes sobre las cuales se reivindica la prioridad y la traducción simple del capítulo reivindicatorio de dichas solicitudes.

Me permito informar que mediante escrito debidamente radicado el día 31 de agosto de 2000 se allegaron las copias certificadas de la prioridad de origen británica, junto con las correspondientes traducciones simples.

ACLARACIONES

En atención y respuesta a las observaciones del Examinador con el presente escrito se allega (i) nuevo capítulo reivindicatorio, (ii) nuevo capítulo descriptivo. Solicitamos que se tenga en cuenta estos nuevos capítulos al momento de estudiar la presente solicitud de patente.

En el evento que resultara alguna discrepancia de carácter técnico, manifiesto expresamente que el solicitante mantiene interés en la solicitud, por lo que quedo a disposición de atender a las observaciones



59
00083

Clarke, Modet & Co.
Colombia

E.MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com.co
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92397

formales y técnicas que su Despacho requiera antes o durante el examen de fondo, evitando el archivo de la solicitud.

Señor Jefe,

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

lcd

p355

co 3
00064

-2-

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE METALOCENO SOPORTADO Y PROCEDIMIENTO EN FASE GASEOSA PARA LA POLIMERIZACION DE ETILENO O PARA LA COPOLIMERIZACION DE ETILENO Y α -OLEFINAS QUE TIENEN DE 3 A 10 ATOMOS DE CARBONO

La presente invención se relaciona con catalizadores adecuados para la polimerización de olefinas y, en particular, con catalizadores de metaloceno soportados que dan lugar a determinadas ventajas en su utilización en procedimientos en fase gaseosa.

En los últimos años, han surgido muchos avances en la producción de homopolímeros y copolímeros poliolefinicos como consecuencia de la introducción de catalizadores de metalocenos. Los catalizadores de metalocenos ofrecen la ventaja de una actividad generalmente mayor que la exhibida por los catalizadores Ziegler tradicionales y normalmente se describen como catalizadores que son de naturaleza monopunto. Se han desarrollado varias familias diferentes de complejos de metalocenos. En primer lugar, se desarrollaron catalizadores a base de complejos de bis(ciclopentadienil)metal, ejemplos de los cuales pueden encontrarse en EP 129368 o EP 206794. Más recientemente, se han desarrollado complejos que tienen un simple o mono anillo ciclopentadienilo. Tales complejos han sido referidos como complejos de "geometría constreñida" y ejemplos de los mismos pueden encontrarse en EP 416815 o EP 420436. En ambos complejos, el átomo de metal, por ejemplo zirconio, se encuentra en el estado de oxidación más elevado.

Sin embargo, se han desarrollado otros complejos en donde el átomo de metal pueden encontrarse en un estado de oxidación reducido. Ejemplos de complejos de bis(ciclopentadienilo) y de mono(ciclopentadienilo) en donde el metal tiene el estado de oxidación de +2 han sido descritos en WO 96/04290 y WO 95/00526 respectivamente.

Los complejos de metalocenos anteriores se emplean para la polimerización en presencia de un cocatalizador o activador. Normalmente, los activadores son aluminóxanos, en particular metilaluminóxano o compuestos a base de compuestos

de boro. Ejemplos de estos últimos son boratos tales como tetrafenilboratos de amonio trialkil-sustituídos. Sistemas catalíticos que incorporan tales boratos activadores se describen en EP 561479, EP 418044 y EP 551277.

Los complejos de metallocenos antes citados se pueden emplear para la polimerización de olefinas en solución, en suspensión o en fase gaseosa. Cuando se emplean en fase gaseosa, el complejo de metalloceno y/o el activador están adecuadamente soportados. Soportes típicos incluyen óxidos inorgánicos, por ejemplo, sílice, o alternativamente se pueden emplear soportes poliméricos.

Un procedimiento en fase gaseosa, preferido, para la polimerización de olefinas en presencia de un catalizador de metalloceno es aquel que se lleva a cabo en un lecho fluidificado. En tales procedimientos, el peso molecular de la poliolefina producida por el complejo de metalloceno es determinado por las velocidades competitivas de propagación de la cadena, terminación de la cadena y transferencia de la cadena. Estas velocidades son determinadas a su vez por la cinética intrínseca del catalizador y del entorno de la reacción. Con el fin de producir poliolefinas comercialmente interesantes, los catalizadores deben producir un polímero de alto peso molecular. Por otro lado, en las condiciones de los reactores comerciales, el catalizador ha de producir un peso molecular que exceda de aquel de los polímeros comercialmente interesantes, de manera que el peso molecular pueda ser controlado en el valor deseado por medio de un agente de transferencia de cadenas, tal como hidrógeno.

La WO 98/27119 describe componentes catalíticos soportados que comprenden compuestos iónicos que incluyen un catión y un anión, en donde el anión contiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo. En esta descripción, se ofrecen ejemplos de catalizadores de metalloceno soportados en donde el catalizador se prepara mediante tratamiento del referido compuesto iónico con un compuesto de trialkilaluminio seguido por tratamiento posterior con el soporte y el metalloceno. Cuando se emplean en fase gaseosa, dichos catalizadores soportados son extremadamente activos, pero el peso molecular del polímero producido es inferior al requerido para su operación.

comercial.

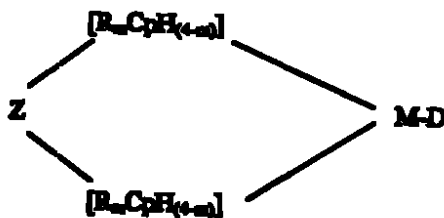
La WO 98/27119 describe también un método para activar un precursor catalítico sustancialmente inactivo que comprende (a) un compuesto iónico que incluye un catión y un anión que contiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo, (b) un compuesto de metal de transición y, opcionalmente, (c) un soporte, mediante tratamiento con un compuesto organometálico, para formar con ello un catalizador activo.

Se ha encontrado ahora, de manera sorprendente, que mediante la selección cuidadosa de la vía de preparación del catalizador soportado y de la naturaleza del propio complejo de metalloceno, los catalizadores a base de ciertos complejos de bis(ciclopentadienil)zirconio puenteados y activadores basados en compuestos de boro que tienen al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo, se pueden emplear en procedimientos en fase gaseosa para controlar la velocidad de transferencia de cadenas con el fin de producir polímeros en reactores en fase gaseosa comerciales con la deseada distribución de peso molecular. La ventaja de la invención es tal que puede ser accesible una amplia gama de pesos moleculares y distribuciones de peso molecular en el mismo procedimiento en fase gaseosa a través de la selección cuidadosa del catalizador soportado y de su vía de preparación. Con los catalizadores soportados de la presente invención se puede facilitar también el control del índice de fusión y se pueden obtener propiedades ópticas mejoradas.

Por tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un catalizador de metalloceno soportado, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

(i) mezclar conjuntamente en un disolvente adecuado:

(a) un metalloceno de fórmula:



en donde Cp es un ligando de ciclopentadienilo;

cada grupo R representa un alquilo o un sustituyente arilo y donde dos grupos R pueden estar unidos entre sí para formar un anillo;

Z es un grupo de puente que comprende un grupo alquilideno que tiene 1-20 átomos de carbono o un grupo dialquil sililo o germanilo;

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

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

n y m son iguales o diferentes y tienen un valor de 0-4; y

b) un compuesto iónico que comprende un catión y un anión que tiene hasta 100 átomos de no hidrógeno y que contiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo; y

c) opcionalmente un material de soporte

(ii) tratar la mezcla obtenida en (i) con un compuesto organometálico; y

(iii) añadir un material de soporte en el caso de que no se haya añadido en la etapa (i); y

(iv) separar el disolvente.

Un disolvente adecuado para la preparación del catalizador soportado es el tolueno.

Los complejos de metallocenos preferidos son aquellos en donde Z es CH_2CH_2 y dos grupos R adyacentes están unidos entre sí para formar un anillo. Por ejemplo, los grupos R adyacentes pueden formar un anillo indenilo o fluorenilo.

El ligando D se elige más preferentemente del grupo consistente en:

s-trans- η^4 -4-difenil-1,3-butadieno;

s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno;

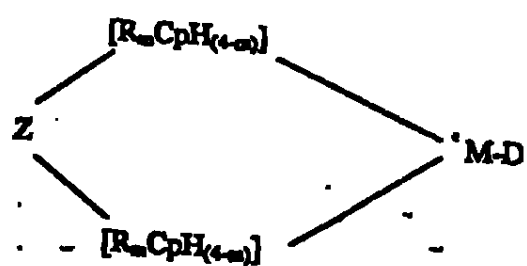
s-trans- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno;

s-trans- η^4 -2,4-hexadieno;

s-trans- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno;

s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetililil)-1,3-butadieno;

s-cis- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno;



2

s-cis- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno;

s-cis- η^4 -2,4-hexadieno;

s-cis- η^4 -2,4-hexadieno;

s-cis- η^4 -1,3-pentadieno;

s-cis- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno; y

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.

Particularmente adecuados son los dienos externamente sustituidos, en particular los butadienos 1,4-difenil-sustituidos.

La preparación de estos complejos se describe con amplitud en la referida WO 96/04290 la cual ofrece también ejemplos de complejos representativos para utilizarse en la presente invención. Las partes adecuadas de esta descripción se incorporan aquí con fines de referencia.

El complejo más preferido es etilen-bis(indenil)zirconio (II) 1,4-difenil-butadieno.

El catión del compuesto iónico se puede elegir del grupo consistente en cationes ácidos, cationes carbonio, cationes sililio, cationes oxonio, cationes organometálicos y agentes oxidantes catiónicos.

Cationes adecuados incluyen cationes amonio trihidrocarbil-sustituidos, por ejemplo, trietilamonio, tripropilamonio, tri(n-butil)amonio y similares. También son adecuados los cationes N,N-dialquilanilinio tal como los cationes N,N-dimetilanilinio.

Cationes particularmente adecuados son las sales amónicas tri-sustituidas, en particular aquellas que comprenden al menos un grupo alquilo de cadena relativamente larga, tal como decil di(metil)amonio o dodecildi(metil)amonio o metildi(octadecil)amonio y similares.

Los aniones del compuesto iónico son compuestos que contienen boro.

Aniones particularmente preferidos son los arilboratos tri-sustituidos.

Por ejemplo, se prefieren los aniones tales como trifenil(hidroxifenil)borato o trifenil(2,4-dihidroxifenil)borato o tri(pentafluorfenil)(hidroxifenil)borato y

similares.

Un compuesto iónico particularmente preferido es el tris(pentafluorfenil) (4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metil-amonio.

Ejemplos de compuestos iónicos adecuados son aquellos descritos en la referida WO 98/27119, incorporada aquí solo con fines de referencia.

La relación molar de complejo de metalloceno a compuesto iónico, 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 aún más preferida de 1:10 a 10:1.

El compuesto organometálico se elige habitualmente entre aquellos que contienen un metal de los Grupos 1-14 de la Tabla Periódica, pero los compuestos organometálicos preferidos son aquellos que contienen aluminio. Compuestos organometálicos particularmente preferidos son los compuestos de trialquilaluminio, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio.

Soportes adecuados incluyen óxidos metálicos inorgánicos o alternativamente se pueden emplear soportes poliméricos.

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

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

El material de soporte se puede combinar además con un compuesto organometálico, preferentemente un compuesto de organoaluminio y más particularmente un compuesto de trialquilaluminio, en un disolvente de dilución.

El material de soporte se trata previamente con el compuesto organometálico a una temperatura de -20° C a 150° C, con preferencia de 20° C a 100° C.

-8-

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

El material de soporte tratado previamente con un compuesto organometálico se puede utilizar adecuadamente para activar el compuesto de metaloceno/iónico de la presente invención. En este procedimiento alternativo, el soporte tratado previamente se pone en contacto con la mezcla resultante de la etapa (i) del procedimiento anterior.

Soportes alternativos para la presente invención son los poliestirenos no porosos, por ejemplo, poliestireno reticulado con divinilbenceno.

En el procedimiento preferido para la preparación de los catalizadores soportados de la presente invención, el material de soporte se añade después de añadir el compuesto organometálico.

De este modo, según una característica preferida de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un catalizador de metaloceno soportado, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- (i) mezclar conjuntamente en un disolvente adecuado:
 - (a) un metaloceno de la fórmula anteriormente descrita; y
 - (b) un compuesto iónico que comprende un catión y un anión que tiene hasta 100 átomos de no hidrógeno y que contiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo; y
- (ii) tratar la mezcla obtenida en (i) con un compuesto organometálico;
- (iii) poner en contacto la mezcla de (ii) con un material de soporte; y
- (iv) separar el disolvente.

El material de soporte más preferido es una sílice tratada previamente con un compuesto organometálico y más preferentemente es una sílice tratada previamente con un compuesto de trialquilaluminio.

Igualmente, se ha comprobado que un trialquilaluminio particularmente preferido es el triisobutilaluminio.

En la preparación preferida del catalizador de metaloceno soportado de la presente invención, el material de soporte se pone en contacto con la mezcla de la

etapa (ii) a temperatura ambiente. En una preparación particularmente preferida, el contacto tiene lugar a temperatura elevada, por ejemplo, del orden de 55 a 75° C. Una temperatura preferida es del orden de 60 a 70° C.

La realización de la etapa (iii) a una temperatura elevada permite un aumento de escala de manera más fácil.

Los catalizadores de metallocenos soportados de la presente invención son muy adecuados para trabajar en fase gaseosa. Ya son bien conocidos en la técnica los procedimientos en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, especialmente para la homopolimerización y copolimerización de etileno y α -olefinas, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno. Procedimientos en fase gaseosa particularmente preferidos son aquellos que operan en un lecho fluidificado. Ejemplos de tales procedimientos se describen en EP 89691 y EP 699213, ofreciéndose en esta última un procedimiento particularmente preferido para utilizarse con los catalizadores soportados de la presente invención.

Procedimientos de polimerización particularmente preferidos son aquellos que comprenden la polimerización de etileno o la copolimerización de etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Las α -olefinas preferidas son buteno y hexeno.

De este modo, según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento en fase gaseosa para la polimerización de etileno o para la copolimerización de etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, cuyo procedimiento comprende polimerizar dicho etileno y dichas α -olefinas en presencia de un catalizador de metalloceno soportado preparado como anteriormente se ha descrito.

El procedimiento en fase gaseosa preferido se lleva a cabo en un lecho fluidificado.

Mediante el uso de los catalizadores soportados de la presente invención, se puede conseguir el control del peso molecular de los polímeros en comparación con los procedimientos que utilizan catalizadores de metalloceno soportados procedentes de otras vías de preparación.

Por ejemplo, la referida WO 98/27119 ofrece ejemplos de catalizadores de metallocenos soportados en donde el compuesto iónico se trata en primer lugar con un compuesto organometálico antes de ponerse en contacto con el complejo de metalloceno. El uso de dichos catalizadores de metalloceno soportados en fase gaseosa da lugar a polímeros que tienen un peso molecular más bajo que aquellos obtenidos mediante el uso de los catalizadores de metalloceno soportados de la presente invención.

Por tanto, a través de la selección cuidadosa del catalizador soportado y de su preparación se pueden obtener una amplia gama de pesos moleculares y de distribuciones de peso molecular en el mismo procedimiento en fase gaseosa.

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

Detalles Experimentales

Salvo que se indique lo contrario, todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo en una atmósfera inerte, bien en una caja de guantes llena de nitrógeno o bien bajo nitrógeno utilizando técnicas de Schlenk.

Procedimiento de Polimerización

Para ensayar la actividad en la polimerización de olefinas se utilizó un reactor en fase seca, agitado y de 2,5 litros (ADPR). En todas las evaluaciones se prepararon copolímeros de etileno que incorporan alrededor de 10% en peso de hexeno. En un experimento típico, se añaden de 300 a 400 g de cloruro sódico seco al ADPR bajo un flujo de N_2 y se agita a 300 rpm. Se introducen etileno, hexeno e hidrógeno para establecer la composición requerida de la fase gaseosa (normalmente, $T = 70^\circ C$, $p_{C2} = 7$ bar, p_{C6}/p_{C2} según se requiera para obtener 10% en peso de comonómero en el polímero. El hidrógeno (si es necesario) se puede añadir en una sola parte alicuota al comienzo, o bien se puede añadir como una proporción constante el etileno. En el reactor se inyecta una cantidad de catalizador pesada con precisión (entre 0,04 y 0,12 g). Durante el experimento, puede ser necesaria la presencia de un barredor en el lecho de sal y/o se puede inyectar con el catalizador (materiales barredores adecuados son sílice tratada con alquilaluminio o KH y podrían

necesitarse niveles de los mismos de hasta aproximadamente 1 g en función de la pureza de los gases del reactor y de la alimentación). La composición de la fase gaseosa se mantiene en los niveles iniciales (el etileno se añade según sea necesario para mantener la presión, mientras que el hexeno se añade para mantener la relación C₆/C₂ en la fase gaseosa, controlada mediante espectrometría de masas). La absorción de etileno se controla en función del tiempo, así como otras variables tales como la temperatura y la absorción de hexeno. La actividad se anota como g(polímero)/g(catalizador)·hr⁻¹·bar⁻¹, medida durante un período de 90 minutos. Se recupera polímero del reactor y se lava con agua o etanol/agua tras lo cual se seca en un horno de vacío. Las mediciones del flujo en estado fundido (MI) fueron determinadas por el método ASTM1238.

Ejemplo 1

Preparación de Catalizadores Impregnados Soportados en Poliestireno

Se lavaron 20 g de poliestireno reticulado con 2% de divinilbenceno (perlas densas, malla 200-400, Polyscience Inc.) con 2 x 50 ml de tolueno. El disolvente se separó por filtración, el sólido se colocó en un tubo Schlenk y los volátiles fueron separados bajo presión reducida. La acción de bombeo se continuó durante 14 horas. Se añadió tris(pentafluorfenil)(4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilamonio (referido a continuación como el compuesto iónico A), 0,8372 g de una solución en tolueno a una concentración de 50 μmol/g (41,9 μmol) a rac.indenil zirconio(II)(1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno, 1,3011 g de una solución en tolueno a una concentración de 30 μmol/g (39,0 μmol). Después de reposar a temperatura ambiente durante 30 minutos, la solución amarilla resultante se añadió a perlas lavadas de poliestireno reticuladas con 2% de DVB (véase anteriormente), 1,965 g. El disolvente se separó bajo presión reducida, continuándose el bombeo durante 3 horas una vez que cesó el desprendimiento visible de gases. El sólido amarillo resultante se ensayó respecto a la actividad en la polimerización en el ADPR y no se observó ninguna absorción de etileno (Experimento 1).

A la totalidad del sólido amarillo anterior, se añadieron 0,5 g de AlEt₃ (50 μl, 366 μmol) en tolueno y la mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos.

El sólido amarillo se hizo oscuro. Los volátiles fueron separados bajo presión reducida y se continuó el bombeo durante 14 horas. El sólido de color marrón rojizo resultante se ensayó en el ADPR (Experimento 2). Al sólido restante se añadieron 0,627 g de AlEt_3 (0,1421 g, 1246 μmol) en tolueno. La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 20 minutos sin ningún cambio de color aparente. Los volátiles fueron separados bajo presión reducida y el sólido resultante se ensayó en el ADPR (Experimento 3).

Los resultados del ensayo ADPR para el Ejemplo 1 (Experimentos 1-3) se ofrecen a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

<u>Experimento</u>	<u>Carga de Zr y B</u> ($\mu\text{mol/g}$)	<u>Relación</u> <u>Al/Zr</u>	<u>Actividad</u> (g/g.hr.bar)	<u>Densidad</u> <u>aparente</u>	<u>MI</u> (2,16)
1	20	0	0		
2	20	9	136	0,40	0,50
3	20	31	31	0,37	0,25

Ejemplo 2

Preparación de Sílice Calcinada Tratada con TEA

Según una preparación típica, se calcinaron 15 kg de sílice Crosfield ES70 durante 5 horas a 500° C bajo N_2 . A la sílice se añadió aditivo antiestático Stadis-425 (2 g/litro en hexano) para conseguir 150 ppm de Stadis en la sílice. A la sílice tratada con Stadis se añadieron 110 litros de hexano. La suspensión espesa de sílice/hexano se trató con TEA en hexano (22,8 litros de TEA 0,985M en hexano, 1,5 mmol de TEA/g de sílice y la mezcla se mantuvo a 30° C durante 2 horas con agitación. El hexano fue decantado y la sílice lavada con hexano (hasta un nivel de Al <0,5mmol/l en los lavados de hexano) y se secó bajo vacío a 60° C hasta que el disolvente residual fue <0,5% en peso. La carga de aluminio se midió mediante análisis de absorción atómica y habitualmente es de alrededor de 1mmol/g.

Ejemplo 3

A 1,6 ml de $(\text{EBI})\text{Zr}(\text{dpbd})$ 0,026M en tolueno se añadieron 0,5 ml del

72 44
00075

-13-

compuesto iónico A 0,081M en tolueno. La mezcla se dejó en reposo durante media hora. La mezcla anterior se añadió a 2 g de sílice ES-70 tratada con Et_3Al en un matraz Schlenk de 100 ml y se sacudió hasta que el polvo fue uniforme y fluía libremente. La mezcla en polvo se dejó durante 1 hora y luego se secó bajo vacío a temperatura ambiente hasta el punto en donde cesó el borboteo. A 2,25 ml de hexano se añadieron 125 μl de Et_3Al 1M en hexano (Aldrich). La solución de Et_3Al en hexano se añadió, cuantitativamente, a la mezcla de sílice y la mezcla combinada se agitó hasta que el polvo fue uniforme, seco y fluía libremente. La mezcla se dejó en reposo durante 1 hora aproximadamente y luego el disolvente se separó bajo vacío a temperatura ambiente hasta que el polvo cesó de borbotear. El catalizador fue ensayado respecto a la actividad en la polimerización bajo una serie standard de condiciones de reacción en el ADPR.

Ejemplo 4 (Comparativo)

A 0,8 ml de una solución de compuesto iónico A 0,081M en tolueno se añadieron 40 μl de Et_3Al 1,76M en tolueno. Esta mezcla se añadió cuantitativamente a 2 g de sílice ES-70 tratada con Et_3Al en un matraz Schlenk de 100 ml y la mezcla resultante se agitó hasta que el polvo fue uniforme y fluía libremente. El disolvente se separó bajo vacío a temperatura ambiente hasta el punto en donde cesó el borboteo del polvo. Inmediatamente después, se añadieron 2,1 ml de $(\text{EBI})\text{Zr}(\text{dpbd})$ 0,026M en tolueno y el polvo se agitó de nuevo hasta que se hizo uniforme y fluía libremente. El disolvente se separó bajo vacío a temperatura ambiente hasta el punto en el cual cesó el borboteo del polvo. El catalizador fue ensayado respecto a su actividad en la polimerización de olefinas bajo una serie standard de condiciones de reacción en el ADPR.

Los resultados de la polimerización para los Ejemplos 3 y 4 se ofrecen en la Tabla 2.

Tabla 2

Catalizador	Actividad g/ghb	%C6	H₂	MI 2,16	Temp °C
Ejemplo 3	110	9,8	0	0,5	70,2
Ejemplo 3	99	10	5000	1,8	70,3
Ejemplo 4	83	9,8	0	5	70,2
Ejemplo 4	71	10	5000	1,5	70,3

NB. El %C6 es la incorporación media de 1-hexano en el polímero durante 90 minutos. H₂ es la concentración en ppmv de H₂ en el etileno.

Ejemplo 5

A 3 ml de una solución en tolueno al 1,67% p/p de rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno (79µmol), se añadieron 1,61 ml de una solución en tolueno al 9,7% p/p del compuesto iónico A (119µmol). La solución se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución, se añadieron 0,525 ml de TMA en tolueno (131 µmol). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 15 minutos, durante lo cual el color cambió a marrón oscuro. Esta mezcla se añadió gota a gota a 3 g de sílice Crosfield ES70 tratada con TEA. Durante la adición de la solución, la sílice se agitó de forma constante, continuándose la agitación hasta que no permanecieron terrones visibles. Después de mezclar a temperatura ambiente durante 1 hora, los volátiles fueron separados bajo presión reducida a temperatura ambiente. Se continuó el bombeo durante 30 minutos una vez que pudo observarse que había cesado la desgasificación de la sílice. Se obtuvo un sólido de color gris.

Ejemplo 6

A 3 ml de una solución en tolueno al 1,67% p/p de rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno (79µmol), se añadieron 1,61 ml de una solución en tolueno al 9,7% p/p del compuesto iónico A (119µmol). La solución se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución, se añadieron 0,525 ml de TEA 0,25M en tolueno (131 µmol). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante

-15-

15 minutos, durante lo cual el color cambió a verde oscuro. Esta mezcla se añadió gota a gota a 3 g de sílice Crosfield ES70 tratada con TEA. Durante la adición de la solución, la sílice se agitó de forma constante, continuándose la agitación hasta que no permanecieron terrones visibles. Después de reposar a temperatura ambiente durante 1 hora, los volátiles fueron separados bajo presión reducida. Se continuó el bombeo durante 30 minutos después de observar que había cesado la desgasificación de la sílice.

Ejemplo 7

A 3 ml de una solución en tolueno al 1,67% p/p de rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno (79 μ mol), se añadieron 1,61 ml de una solución en tolueno al 9,7% p/p del compuesto iónico A (119 μ mol). La solución se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución, se añadieron 0,525 ml de TiBAI 0,25M en tolueno (131 μ mol). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 15 minutos, durante lo cual el color cambió a amarillo/verde oscuro. Esta mezcla se añadió gota a gota a 3 g de sílice Crosfield ES70 tratada con TEA. Durante la adición de la solución, la sílice se agitó de forma constante, continuándose la agitación hasta que no permanecieron terrones visibles. Después de mezclar a temperatura ambiente durante 1 hora, los volátiles fueron separados bajo presión reducida a temperatura ambiente. Se continuó el bombeo durante 30 minutos una vez que pudo observarse que había cesado la desgasificación de la sílice. Se obtuvo un sólido de color gris.

Ejemplo 8

Se calcinaron 10 g de sílice Crosfield ES70 durante 5 horas a 500° C bajo nitrógeno. Esta sílice fue enlechada entonces con 50 ml de hexano y luego tratada con 15 ml de TiBAI 0,99M en hexano (1,5 mmol TiBAI/g sílice). La suspensión espesa se mezcló durante 30 minutos a temperatura ambiente, se filtró, se lavó con hexano (30 ml x 3 veces) y se secó bajo vacío a temperatura ambiente. La medición de Al mediante análisis AA proporcionó un valor de 0,89 mmol Al/g.

A 3 ml de una solución en tolueno al 1,67% p/p de rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno (79 μ mol), se añadieron 1,61 ml de una

25 00078

-16-

solución en tolueno al 9,7% p/p del compuesto iónico A (119 μ mol). La solución se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución, se añadieron 0,495 ml de TiBAI 0,265M en tolueno (131 μ mol). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 15 minutos, durante lo cual el color cambió a verde oscuro. Esta mezcla se añadió gota a gota a 3 g de sílice Crosfield ES70 tratada con TiBAI (como antes se ha descrito). Durante la adición de la solución, la sílice se agitó de forma constante, continuándose la agitación hasta que no permanecieron terrones visibles. Después de mezclar a temperatura ambiente durante 1 hora, los volátiles fueron separados bajo presión reducida a temperatura ambiente. Se continuó el bombeo durante 30 minutos una vez que pudo observarse que había cesado la desgasificación de la sílice. Se obtuvo un sólido de color gris/rosa.

Ejemplo 9

A 49,9 ml de una solución en tolueno al 1,67% p/p de rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno (1,325 mmol), se añadieron 26,82 ml de una solución en tolueno al 9,7% p/p del compuesto iónico A (1,987 mmol). La solución se dejó a temperatura ambiente durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución, se añadieron 8,75 ml de solución de TiBAI 0,25M en tolueno (2,18 mmol). La mezcla se dejó a temperatura ambiente durante 15 minutos, durante lo cual el color cambió a verde oscuro. Esta mezcla se añadió gota a gota a 50 g de sílice Crosfield ES70 tratada con TEA. Durante la adición de la solución, la sílice se agitó de manera constante, continuándose la agitación hasta que no permanecieron terrones visibles. Después de mezclar a 60° C durante 1 hora, los volátiles fueron separados bajo presión reducida a 60° C. Se continuó el bombeo durante 30 minutos después de observar que había cesado la desgasificación de la sílice. Se obtuvo un sólido de color gris.

Ejemplo 10

A rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con etileno, se añadieron 10 litros de una solución en tolueno al 1,67% p/p del compuesto iónico A, 4,48 litros de una solución al 10,7% p/p en tolueno. La solución se agitó a 30° C

26 ~~18~~
00079

durante 30 minutos, durante lo cual el color cambió desde rojo a amarillo/naranja. A esta solución se añadieron 1,65 litros de una solución de $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 0,27M en tolueno y la mezcla se agitó durante 1 hora a 30° C. Esta solución se añadió cuantitativamente a sílice tratada con TEA (véase anteriormente), 10 kg, para obtener una composición final de 1,7 ml de tolueno/g de sílice. La temperatura de la sílice impregnada se elevó a 60° C, a cuya temperatura se mantuvo durante 1 hora mientras se agitaba la sílice. El disolvente se separó bajo presión reducida a 60° C hasta que se alcanzó una presión final de 15-20mbar (disolvente residual: 2% en peso). Este catalizador se sometió a la evaluación ADPR y a pruebas en planta piloto.

Abreviaturas

Fórmulas Químicas		
TEA	AlEt_3	Trietilaluminio
TMA	AlMe_3	Trimetilaluminio
TIBAl	$\text{Al}(\text{iBu})_3$	Tri(isobutil)aluminio
$\text{EBIZr}^{\text{II}}(\text{dpbd})$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Zr}$	Rac.indenil zirconio(II) (1,4-difenilbutadieno) puenteado con Etileno
Compuesto iónico A	-	Tris(pentafluorfenil)(4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilamonio
PS	$-(\text{CH}_2\text{CHPh})_n-$	Poliestireno

Los resultados de la polimerización para los Ejemplos 5-10 se ofrecen en la Tabla 3. Para cada catalizador, se llevaron a cabo varios experimentos bajo las condiciones indicadas en la Tabla.

77 14
00080

-18-

Tabla 3

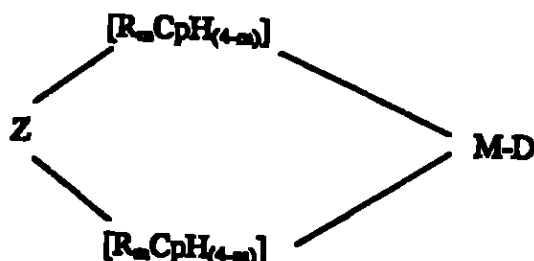
<u>Catalizador</u>	<u>Actividad</u> g/ghb	<u>H₂</u> ml	<u>MI</u> (2,16)	<u>Densidad</u> g/cm³	<u>Rendimiento</u> g/g
Ejemplo 5	133	0	0,3	0,916	1330
	125	80	1,8	0,919	1190
Ejemplo 6	203	0	0,61	0,921	1991
	189	40	1,62	0,920	1854
Ejemplo 7	221	0	0,2	0,915	2222
	178	80	0,4	0,920	1750
	182	120	0,7	0,918	1840
	152	160	2,9	0,917	1420
Ejemplo 8	131	0	0,29	0,916	1386
	134	80	0,22	0,920	1505
Ejemplo 9	164	80	0,8	0,919	1581
	133	120	1,35	0,919	1599
Ejemplo 10	77	0	0,15	0,921	1105
	110	80	1,1	0,921	1406
	127	120	1,75	0,921	1400

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador de metalloceno soportado, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

(i) mezclar conjuntamente en un disolvente hidrocarbonado:

(a) un metalloceno de formula:



en donde Cp es un ligando de ciclopentadienilo; cada grupo R representa un alquilo o un sustituyente arilo y donde dos grupos R pueden estar unidos entre sí para formar un anillo;

Z es un grupo de puente que comprende un grupo alquilideno que tiene 1-20 átomos de carbono o un grupo dialquil sililolo germanilo;

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

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

N y m son iguales o diferentes y tienen un valor de 0-4; y

b) un compuesto iónico que comprende un catión y un anión que tiene hasta 100 átomos de no hidrógeno y que contiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo; y

c) opcionalmente un material de soporte

(ii) tratar la mezcla obtenida en (i) con un compuesto organometálico; y

(iii) añadir un material de soporte en el caso de que no se haya añadido en la etapa (i); y

(iv) separar el disolvente

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Z es CH_2CH_2 y dos grupos R adyacentes están unidos entre sí para formar un anillo.

3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metalloceno es etileno bis(indenil)zirconio (II)

29 21
00/00

1,4-difenilbutadieno.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catión del compuesto iónico comprende una sal amónica trisustituida y el anión comprende un arilborato trisustituido.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto iónico es tris(pentafluorfenil)(4-hidroxifenil)borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilamonio.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto organometálico comprende un metal del Grupo 1-14 de la Tabla Periódica.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto organometálico es un compuesto de trialquilaluminio.

8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material de soporte es sílice.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la sílice se trata previamente con un compuesto organometálico.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el compuesto organometálico es un compuesto de trialquilaluminio.

11.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador de metaloceno soportado, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

(i) mezclar conjuntamente en un disolvente adecuado:

(a) un metaloceno según la reivindicación 1 y

(b) un compuesto iónico que comprende un catión y un anión que tiene hasta 100 átomos de no hidrógeno y que contiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo; y

(ii) tratar la mezcla obtenida en (i) con un compuesto organometálico;

(iii) poner en contacto la mezcla de (ii) con un material de soporte; y

(iv) separar el disolvente.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el compuesto organometálico es triisobutilaluminio.

80 22
00083

13.- Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la etapa (iii) se efectúa a temperatura elevada.

14.- Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la temperatura es de 55-75° C.

15.- Un procedimiento en fase gaseosa para la polimerización de etileno o para la copolimerización de etileno y α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, caracterizado porque comprende polimerizar dicho etileno y dichas α -olefinas en presencia de un catalizador de metalloceno soportado preparado mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

16.- Un procedimiento en fase gaseosa según la reivindicación 15, caracterizado porque se lleva a cabo en un lecho fluidificado.

17.- Un procedimiento en fase gaseosa según la reivindicación 15 o 16, caracterizado porque las α -olefinas son buteno o hexeno.

2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 65Radicación no CO-58851Concepto Técnico no 555Clasificación Internacional de Patentes C09 F 17/00

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

- SI ☒ NO ☐ Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
- SI ☒ NO ☐ NO ES APLICABLE ☐ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
- SI ☒ NO ☐ Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
- SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☒ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).
- SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☒ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes. (Art.26-i).
- SI ☒ NO ☐ La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-j).
- SI ☒ NO ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada.
- SI ☒ NO ☐ **CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

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

NUOVO CAPITOLO REIVINDICAZIONE PAG. 81 AL 83
 NUOVA DESCRIZIONE PAG. 84 AL 97.

EXAMINADOR TÉCNICO

JNJAZBogotá D. C., 22 MARZO 02

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
 Conmutador: 334 12 21-2-3-4
 Fax: 281 31 25 e-mail: info@ic.gov.co
 Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

Bogotá, D.C., Colombia

Folio 86

2020
Bogotá DC

Doctora
DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
Apoderada

REFERENCIA:	Radicación No.	00-58851
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	712
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC, a los **08 ABR. 2002**


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Bogotá, DC, *DIC. 2002* . El extracto de esta solicitud fue publicado en el número *516* de la Gaceta de Propiedad Industrial, de fecha *30/05/2002*. El término hábil señalado por la ley expiró el *29/08/2002* y SI ☐ NO ☒ se presentaron oposiciones por parte de terceros.

202042

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: info@slc.gov.co
www.slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

EDICTO No.

00566

83

RADICACIÓN: 00 58851

LA SECRETARIA GENERAL AD - HOC

HACE SABER:

19 DIC. 2002

Que esta Superintendencia profirió la Resolución No. 40529 de 19 DIC. 2002 Que el contenido de la parte resolutive es como sigue: El Superintendente de Industria y Comercio, en ejercicio de sus facultades legales y CONSIDERANDO....

RESUELVE

ARTICULO PRIMERO: Declarar abandonada la solicitud de privilegio de patente de invención contenida en el expediente de la referencia.

ARTICULO SEGUNDO: Notificar personalmente el contenido de la presente resolución a la doctora Dña. María Rodríguez D'Alaman, o a quien haga sus veces, quien actúa como apoderada de BP Chemicals Limited, entregándole copia de la misma, advirtiéndole que contra ella procede el recurso de reposición interpuesto ante el Superintendente de Industria y Comercio, al momento de la notificación o dentro de los 5 días hábiles siguientes a ella.

NOTIFÍQUESE Y CUMPLASE

Dada en Bogotá, D.C., a los **19 DIC. 2002**.

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO (E).

CARLOS GERMAN CAYCEDO ESPINEL

Para notificar a los interesados, se fija el presente EDICTO en lugar visible al público en la SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, por el término de (10) diez días hábiles contados a partir de las 8:30 a.m. de hoy.

Secretaría General Ad - Hoc 16 ENE 2003

Este edicto se desfija hoy 29 ENE 2003 a las cinco (5:00 p.m.)

Secretaría General Ad - Hoc