



No. 13-287746- -00000-0000

Fecha: 2013-12-09 14:47:59 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 80

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO: COMPOSICIONES POLIMÉRICAS PARA APLICACIONES DE MOLDEO POR SOPLADO

51. CLASIFICACION INTRNACIONAL C08F 10/00

71. SOLICITANTE: CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

DOMICILIO: Texas, Estados Unidos de América.

74. APODERADO SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ

22. BOGOTÁ, D.C.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-287746- -00000-0000

Fecha: 2013-12-09 14:47:59
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve. 378 FASENACIONALI
Folios: 80

sivo de radicación

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL – PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
	Solicitud Internacional No.	PCT/US2012/041466	Fecha 08 de Junio de 2012
	Publicación Internacional No.	WO 2012/170762 A1	Fecha 13 de Diciembre de 2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
	COMPOSICIONES POLIMÉRICAS PARA APLICACIONES DE MOLDEO POR SOPLADO		
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP) C08F 10/00		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
	APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL	NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
	CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP		
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
	DIRECCIÓN: 10001 Six Pines Drive The Woodlands, No. TELÉFONO:		
	CIUDAD: Texas 77380, LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Estados Unidos de América		
	PAÍS DE RESIDENCIA: Estados Unidos de América		
7	INVENTOR (ES)		
	APELLIDOS	NOMBRES	NACIONALIDAD
	1. YANG,	Qing	Estadounidense
	2.MCDANIEL,	Max, P.	Estadounidense
	3.BEAULIEU,	William, B	Estadounidense
	4. YU,	Youlu	Canadiense
	5.CRAIN,	Tony, R.	Estadounidense
	DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:		
8	DATOS INVENTOR (ES)		
	DIRECCIÓN	CIUDAD	ESTADO
	1. 2917 Montrose Drive,	Bartlesville,	Oklahoma 74006,
	2. 1601 Melmart Drive ,	Bartlesville,	Oklahoma 74006,
	3. 1209 Willow Park Drive,	Bartlesville,	Oklahoma 74006,
	4. 1532 Whitney Lane,	Bartlesville,	Oklahoma 74006,
	5. 474 Rd 30,	Niotaze,	Kansas 67355,
	PAÍS RESIDENCIA		
	Estados Unidos de América		
	Estados Unidos de América		
	Estados Unidos de América		
	Estados Unidos de América		
	Estados Unidos de América		
	OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)		
	☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.		
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
	APELLIDOS	NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
	LÓPEZ DÍAZ	SILVANA MARIA	C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ
	DIRECCIÓN	Cra. 11 No. 86 – 53, Piso 6	No. TELÉFONO 6181088
	CIUDAD	Bogotá, D.C.	CORREO
	PAÍS	Colombia	ELECTRÓNICO
	notificaciones@clarkemodet.com.co.		
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
	(33) PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO
	Estados Unidos de América	US	13/156.102
			(32) FECHA AAA/MM/DD
			2011/06/08

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.			
☐ SI ☐ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	Nº 13-126232 // 13-126227	Fecha 09/12/2013 09/12/2013
16	FIRMA DEL APODERADO :		
SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción Nº de folios: 60		9. ☒ Poderes, si fuera el caso y sustitución	
2. ☒ Reivindicaciones Nº Reivindicaciones: 24		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☒ Dibujos y/o figuras Nº folios: 8		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

COMPOSICIONES POLIMÉRICAS PARA APLICACIONES DE MOLDEO POR**SOPLADO****CAMPO DE LA INVENCION**

5

La presente descripción se refiere a composiciones poliméricas, concretamente composiciones de polietileno y artículos hechos con las mismas.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las composiciones poliméricas, como composiciones de polietileno, se utilizan para la producción de una amplia variedad de artículos. A menudo, estos artículos están expuestos a las numerosas tensiones durante toda su vida, y que la exposición puede resultar en grietas o roturas que afectan negativamente la utilidad del artículo. La capacidad de la composición polimérica para resistir las grietas o roturas es inversamente proporcional a la densidad de la composición polimérica creando un reto para el usuario en la durabilidad de equilibrio (por ejemplo, resistencia a las grietas y roturas) y la densidad del polímero para una aplicación particular. Por lo tanto, existe una necesidad permanente para desarrollar polímeros con densidades superiores que muestran un alto nivel de resistencia al desarrollo de grietas o roturas.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

30

En el presente documento se describe un polímero

con una densidad de aproximadamente 0.960 g/cc a
 aproximadamente 0.965 g/cc y un índice de fusión de
 aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10
 minutos en donde un artículo formado a partir del polímero
 5 tiene una resistencia a la grieta de tensión ambiental igual
 o mayor que aproximadamente 150 horas cuando se mide de
 acuerdo con ASTM D 1693 condición B, 100% de Igepal.

También se ha descrito en este documento un
 polímero con una densidad de aproximadamente 0.955 g/cc a
 10 aproximadamente 0.960 g/cc y un índice de fusión de
 aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10
 minutos en donde un artículo formado a partir del polímero
 tiene una resistencia a la grieta de tensión ambiental igual
 o mayor que aproximadamente 500 horas cuando se mide de
 15 acuerdo con ASTM D 1693 condición B, 100% de Igepal.

También se ha descrito en este documento un
 polímero con una densidad de aproximadamente 0.950 g/cc a
 aproximadamente 0.955 g/cc y un índice de fusión de
 aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10
 20 minutos en donde un artículo formado a partir del polímero
 tiene una resistencia a la grieta de tensión ambiental igual
 o mayor de aproximadamente 2000 horas cuando se mide de
 acuerdo con ASTM D 1693 condición B, 100% de Igepal.

También se ha descrito en este documento es un
 25 polímero con una densidad de aproximadamente 0.950 g/cc a
 aproximadamente 0.965 g/cc y un índice de fusión de
 aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10
 minutos en donde un artículo formado a partir del polímero
 tiene una resistencia a la grieta de tensión ambiental (Y)
 30 donde $Y \geq -75,078,088,945x^4 + 287,612,937,602x^3 -$

$413,152,026,579x^2 + 263,756,655,421x - 63,139,684,577$ y en donde x es la densidad del polímero.

También se ha descrito en este documento un polímero con al menos un componente de bajo peso molecular y al menos un componente de peso molecular más alto y que comprende un copolímero de etileno y un comonómero que comprende 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno o combinaciones de los mismos; en donde el polímero comprende igual o menos de aproximadamente 0.5% de mol de comonómero; un componente de peso molecular inferior presente en una cantidad mayor de aproximadamente 60% en peso y menos de aproximadamente 100% en peso; un peso molecular promedio en peso (M_w) del componente de peso molecular inferior de alrededor de 50 kg/mol a cerca de 120 kg/mol y un M_w del componente mayor peso molecular que van desde aproximadamente 800 kg/mol a aproximadamente 2000 kg/mol; un índice de polidispersidad del componente mayor peso molecular de aproximadamente 2 a aproximadamente 4; y una relación de ramificación de cadena corta con un peso molecular (MW) de 1×10^6 a SCB en un MW pico del polímero de más de aproximadamente 3; y en donde el contenido de ramificación de cadena corta promedio de cada fracción 10% en peso de polímero aumenta con el aumento del peso molecular (MW) en un rango de MW de más de aproximadamente 100 kg/mol.

25

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una representación de estructuras de catalizador señaladas como MTE-1 y MTE-2.

30

La figura 2 es una representación gráfica de los

perfiles de distribución de peso molecular de las muestras del ejemplo 1.

La figura 3 es una gráfica de la viscosidad dinámica de fusión en función de la frecuencia de las muestras del ejemplo 1.

La figura 4 es una gráfica de la resistencia a la grieta de tensión ambiental en función de la densidad de las muestras del ejemplo 1.

Las figuras 5-7 son gráficas de la distribución de ramificación de cadena corta (SCB) de las muestras del ejemplo 1.

La figura 8 es una gráfica cuadrante para las muestras del ejemplo 1.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En este documento se describen polímeros, composiciones poliméricas, artículos poliméricos y métodos para hacer los mismos. Los polímeros y/o composiciones poliméricas de la presente descripción pueden componerse de polietileno o un copolímero de etileno. Los polímeros y/o composiciones poliméricas descritas aquí pueden comprender una mezcla de los componentes del polímero y resultar en un polímero y/o composición polimérico que inesperadamente muestra un aumento de la resistencia a la grieta de tensión ambiental (ESCR) en comparación con un polímero similar o composición polimérica en la misma densidad. En lo sucesivo, el polímero se refiere al material recogido como el producto de una reacción de polimerización y a la composición

S

polimérica compuesta por uno o más aditivos y el polímero.

En una modalidad, un polímero de la presente descripción es producido por cualquier método de polimerización de olefina, usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se utiliza en este documento, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor capaz de polimerizar los monómeros de olefina para producir homopolímeros y/o copolímeros. Homopolímeros y/o copolímeros producidos en el reactor se pueden referir como resina y/o polímeros. Los distintos tipos de reactores incluyen, pero no se limitan a aquellos que pueden ser contempladas como lote, suspensión, fase gaseosa, solución, alta presión, tubular, autoclave, u otro reactor y/o reactores. Reactores de fase de gas pueden componerse de reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores de suspensión pueden componerse de bucles verticales y/o horizontales. Los reactores de alta presión pueden componerse de autoclave y/o reactores tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos por lotes y/o continuos. Los procesos continuos pueden utilizar la descarga o transferencia intermitente y/o continua del producto. Los procesos pueden incluir también un reciclaje parcial o completo directo de monómero no reaccionado, comonómero sin reaccionar, catalizador y/o co-catalizadores, diluyentes y/u otros materiales del proceso de polimerización.

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente descripción pueden componerse de un tipo de reactor en un sistema o varios reactores del mismo o diferente tipo, operado en cualquier configuración conveniente. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias

etapas en por lo menos dos reactores de polimerización separadas conectadas entre sí por un sistema de transferencia por lo que es posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización en el segundo reactor.

5 Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir a la transferencia, ya sea manual o automática, del polímero de un reactor, reactor posterior o reactores de polimerización adicional. Alternativamente, la polimerización de varias etapas o múltiples pasos puede tener lugar en un
10 solo reactor, en donde se cambian las condiciones tales que ocurre una reacción de polimerización diferente.

Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser iguales o diferentes de las condiciones de funcionamiento de cualquier otro reactor
15 involucrado en el proceso general de producción del polímero de la presente descripción. Múltiples sistemas de reactor pueden incluir cualquier combinación, incluyendo, sin limitarse a múltiples reactores de bucle, múltiples reactores de fase de gas, una combinación de los reactores de fase gas
20 y bucle, múltiples reactores de alta presión o una combinación de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los reactores múltiples pueden ser operados en serie o en paralelo. En una modalidad, cualquier arreglo y/o cualquier combinación de reactores pueden emplearse para producir el
25 polímero de la presente descripción.

Según una modalidad, el sistema del reactor de polimerización puede abarcar al menos un reactor de suspensión de bucle. Estos reactores tienen un lugar común y pueden abarcar bucles verticales u horizontales. El monómero,
30 diluyente, sistema de catalizador y opcionalmente cualquier

comonómero pueden ser continuamente alimentados a un reactor de suspensión de bucle, donde se produce la polimerización. En general, los procesos continuos pueden abarcar la introducción continua de un monómero, un catalizador y/o un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión de partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede ser evaporado para eliminar los líquidos que componen el diluyente del polímero sólido, monómero y/o comonómero. Diversas tecnologías pueden utilizarse para este paso de separación incluyendo pero no limitado a, vaporización puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o un hidrociclón; separación por centrifugación; u otro método apropiado de separación.

Los procesos de polimerización de suspensión típica (también conocidos como procesos de forma de partícula) son descritos en la patente de Estados Unidos No. 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415, por ejemplo; cada una de ellas en este documento están incorporadas por referencia en su totalidad.

Diluyentes convenientes usados en la polimerización de suspensión incluyen, pero no se limitan a, los monómeros siendo polimerizados e hidrocarburos que son líquidos en condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, los hidrocarburos como el propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización de bucle pueden ocurrir bajo condiciones a granel donde no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la

polimerización de monómeros de propileno como se describe en la patente de Estados Unidos No. 5,455,314, que es incorporada por referencia en este documento en su totalidad.

Según otra modalidad todavía, el reactor de polimerización puede abarcar al menos un reactor de fase gas. Tales sistemas pueden emplear un flujo continuo de reciclaje que contiene uno o más monómeros continuamente ciclados a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclaje puede retirarse desde el lecho fluidizado y reciclarse nuevamente en el reactor. Al mismo tiempo, el producto del polímero puede ser retirado del reactor y la nueva o monómero fresco puede agregarse para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gas pueden componerse de un proceso de polimerización en fase gaseosa de varios pasos de olefinas, en el cual olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en por lo menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independiente mientras que alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gas se describió en la patente de Estados Unidos No. 4,588,790, 5,352,749 y 5,436,304, cada una de las cuales se incorpora por referencia en su totalidad en el presente.

Según otra modalidad, un reactor de polimerización de alta presión puede componerse de un reactor tubular o un reactor autoclave. Reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en un flujo gaseoso inerte e introducido en una zona del reactor. Los

iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Los flujos de gas pueden ser mezclados para la polimerización. Calor y la
5 presión pueden emplearse adecuadamente para obtener óptimas condiciones de reacción de polimerización.

Según otra modalidad, el reactor de polimerización puede componerse de un reactor de polimerización de solución en donde el monómero se pone en contacto con la composición
10 del catalizador por agitación adecuada o por otros medios. Puede emplearse un portador que comprende un monómero orgánico diluyente o en exceso. Si se desea, el monómero se llevará en la fase de vapor en contacto con el producto de la reacción catalítica, en la presencia o ausencia de material
15 líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que se traducirá en la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Agitación puede ser empleada para obtener mejor control de la temperatura y para mantener las mezclas de polimerización uniforme en toda la
20 zona de polimerización. Se utilizan los medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente descripción además pueden abarcar cualquier combinación de por lo menos un sistema de alimentación de
25 materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes del catalizador, y/o al menos sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactor adecuados para la presente invención pueden abarcar además sistemas de purificación de la materia prima, almacenamiento
30 de catalizador y preparación, extrusión, enfriamiento del

reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclaje, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control de procesos.

Las condiciones que están controladas para la
5 eficacia de la polimerización y para proporcionar
características del polímero incluyen, pero no se limitan a
temperatura, presión, tipo y cantidad de catalizador o co-
catalizador y las concentraciones de reactivos diferentes. La
temperatura de polimerización puede afectar la productividad
10 de catalizador, peso molecular del polímero y la distribución
de pesos moleculares. Las temperaturas de polimerización
adecuadas pueden ser cualquier temperatura por debajo de la
temperatura de despolimerización, según la ecuación de
energía libre de Gibbs. Por lo general, esto incluye desde
15 aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo,
y/o de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C,
dependiendo del tipo de reactor de polimerización y/o proceso
de polimerización.

Presiones adecuadas también variarán según el
20 proceso de reactor y polimerización. La presión para la
polimerización de la fase líquida en un reactor de bucle es
típicamente menor de 1000 psig. La presión para
polimerización de fase gas es generalmente de aproximadamente
200 - 500 psig. La polimerización de alta presión en
25 reactores tubulares o autoclave generalmente se ejecuta en
aproximadamente 20,000 a 75,000 psig. Los reactores de
polimerización pueden utilizarse también en una región
supercrítica que ocurre en general a temperaturas y presiones
más altas. La operación anterior del punto crítico de un
30 diagrama de presión/temperatura (fase supercrítico) puede

ofrecer ventajas.

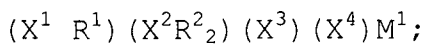
Puede controlarse la concentración de diversos reactivos para producir polímeros con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto final propuesto que estará
5 formado por el polímero y el método de formación del producto puede variar para determinar las propiedades del producto final deseado. Las propiedades mecánicas incluyen, pero no se limitan a resistencia a la tracción, módulo flexural, resistencia al impacto, fluencia, relajación de la tensión y
10 pruebas de dureza. Las propiedades físicas incluyen, pero no se limitan a la densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereo-regularidad, crecimiento de grietas,
15 ramificación de cadena corta, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

Las concentraciones de monómero, co-monómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores y donadores de electrones son generalmente importantes en la producción de
20 las propiedades específicas del polímero. El comonómero puede ser usado para controlar la densidad del producto. El hidrógeno puede ser usado para controlar el peso molecular del producto. Los co-catalizadores pueden utilizarse para alquilato, venenos de depuración y/o controlar el peso
25 molecular. La concentración de los venenos puede minimizarse, ya que los venenos pueden afectar las reacciones y/o afectar de otra forma las propiedades del producto del polímero. Los modificadores pueden ser usados para controlar las propiedades del producto y donadores de electrones pueden
30 afectar la estereo-regularidad.

En una modalidad, un método de preparación de un polímero implica poner en contacto un monómero de olefina y/o alfa-olefina con un sistema de catalizador en condiciones adecuadas para la formación de un polímero del tipo descrito en el presente. Se puede emplear cualquier sistema catalizador compatible y capaz de producir un polímero teniendo las características descritas aquí. Las composiciones del catalizador típicas que se pueden emplear incluyen catalizadores soportados de cromo, catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores metalloceno o combinaciones de los mismos.

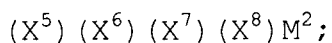
En una modalidad, una composición de catalizador para la producción de un polímero del tipo descrito aquí puede abarcar al menos dos compuestos de metalloceno; un soporte activador y un compuesto de organoaluminio. El primer metalloceno puede ser utilizado para producir el primer componente, y puede ser un metalloceno firmemente con puente que contiene un sustituto que incluye una olefina terminal o un sustituto no-olefina. El segundo metalloceno, que puede ser utilizado para producir el segundo componente, generalmente no tiene puente y es más sensible a los reactivos de terminación de cadena, como el hidrógeno, que el primer metalloceno. En una modalidad, el primer componente tiene un peso molecular más alto que el segundo componente. Tales compuestos de metalloceno se describen con más detalle por ejemplo en las patentes de Estados Unidos No. 7,589,162; 7,517,929; 7,619,047; 7,652,160 y 7,910,763, cada una de los cuales se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

En una modalidad, el primer compuesto de metalloceno tiene la fórmula:



donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo, y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo formador de puente disustituido formado por un átomo unido a (X^1) y (X^2) , en donde el átomo es de carbono o silicio. Un primer sustituto del grupo de puente disustituido es un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituto del grupo formador de puente disustituido puede ser un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o el segundo sustituto del grupo formador de puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H o un grupo alifático que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^2 es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono o un grupo arilo; (X^3) y (X^4) son cada uno independientemente 1) un haluro; 2) un grupo hidrocarbilo con hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo óxido de hidrocarbilo, un grupo de hidrocarbिलamino o un grupo trihidrocarbilsililo, cualquiera de los cuales tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y M^1 es Zr o Hf. El primer sustituto del grupo formador de puente disustituido puede ser un grupo fenilo. El segundo sustituto del grupo formador de puente disustituido puede ser un grupo fenilo, un grupo alquilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo.

En una modalidad, el segundo compuesto metalloceno tiene la fórmula:



en donde (X^5) y (X^6) son cada uno independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituto en (X^5) y (X^6) se
 5 selecciona independientemente de un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alqueno lineal o ramificado, en el cual el grupo alquilo o grupo alqueno es no sustituido o sustituido, cualquier sustituto en (X^5) y (X^6) tiene de 1 a 20 átomos de carbono; (X^7) y (X^8) son independientemente 1) un
 10 haluro; 2) un grupo hidrocarbilo de hasta 20 átomos de carbono, H, o BH_4 ; 3) un grupo óxido de hidrocarbilo, un grupo hidrocarbamilamino o un grupo trihidrocarbilsililo, que tiene hasta 20 átomos de carbono; o 4) OBR^A_2 o SO_3R^A , en donde R^A es un grupo alquilo o un grupo arilo, cualquiera de los
 15 cuales tiene hasta 12 átomos de carbono; y M^2 es Zr o Hf.

En una modalidad de la presente descripción, la relación del primer compuesto metalloceno con el segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. Según otros aspectos de la presente
 20 descripción, la proporción del primer compuesto metalloceno con el segundo compuesto metalloceno puede ser de cerca de 1:5 a aproximadamente 5:1. Según todavía otros aspectos de la descripción presente, la relación del primer compuesto metalloceno con el segundo compuesto metalloceno puede ser de
 25 aproximadamente 1:2 aproximadamente 2:1.

En uno de los aspectos, el soporte-activador comprende un óxido sólido tratado químicamente. Como alternativa, el soporte-activador puede constar de un mineral de arcilla, una arcilla en columnas, una arcilla exfoliada,
 30 una arcilla exfoliada en gel en otra matriz de óxido, un

mineral de silicato en capas, un mineral de silicato no en capas, un mineral de aluminosilicato en capas, un mineral de aluminosilicato no en capas o cualquier combinación de éstos.

Generalmente, los óxidos sólidos tratados
5 químicamente exhiben mayor acidez en comparación con el compuesto de óxido sólido correspondiente sin tratamiento. El óxido sólido tratado químicamente también funciona como un activador de catalizador en comparación con el óxido sólido no tratado correspondiente. Mientras que el óxido sólido
10 tratado químicamente activa el o los metalocenos en ausencia de los co-catalizadores, no es necesario para eliminar los co-catalizadores de la composición del catalizador. La función de activación del soporte-activador es evidente en la actividad mejorada de la composición del catalizador en su
15 conjunto, en comparación con una composición de catalizador que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido tratado químicamente puede funcionar como un activador, incluso en la ausencia de un compuesto de organoaluminio, aluminoxanos, organoboro o
20 compuestos organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares.

El óxido sólido tratado químicamente puede constar de un óxido sólido tratado con un anión de separación de electrones. Aunque no se tiene la intención de estar ligado
25 por la siguiente declaración, se cree que el tratamiento del óxido sólido con un componente de separación de electrones aumenta o mejora la acidez del óxido. Así, el soporte-activador exhibe acidez de Lewis o Brønsted que es típicamente mayor que la fuerza ácida de Lewis o Brønsted del
30 óxido sólido no tratado o el soporte-activador tiene un mayor

número de sitios de ácido que el óxido sólido no tratado, o ambos. Un método para cuantificar la acidez de los materiales químicamente tratados y de óxido sólido no tratados es mediante la comparación de las actividades de polimerización
5 de los óxidos tratados y no tratados bajo reacciones catalizadas con ácido.

Óxidos sólidos tratados químicamente de esta descripción se forman generalmente por un óxido sólido inorgánico que exhibe el comportamiento de ácido de Lewis o
10 ácido de Brønsted y tiene una porosidad relativamente alta. El óxido sólido es tratado químicamente con un componente de separación de electrones, típicamente un anión separador de electrones, para formar un activador-soporte.

Según uno de los aspectos de la descripción actual,
15 el óxido sólido utilizado para preparar el óxido sólido tratado químicamente tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.1 cc/g. Según otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0.5 cc/g. Según otro aspecto de la
20 presente descripción, el óxido sólido tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 1.0 cc/g.

En otro aspecto, el óxido sólido tiene una superficie de aproximadamente 100 m²/g a cerca de 1000 m²/g. En otro aspecto, el óxido sólido tiene una superficie de
25 aproximadamente 200 m²/g a cerca de 800 m²/g. En todavía otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tiene una superficie de aproximadamente 250 m²/g a cerca de 600 m²/g.

El óxido sólido tratado químicamente puede constar de un óxido sólido inorgánico compuesto por oxígeno y uno o
30 más elementos seleccionados del grupo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,

10, 11, 12, 13, 14 ó 15 de la tabla periódica, o compuesto por oxígeno y uno o más elementos seleccionados de la serie de elementos lantánidos o actínidos (véase: Condensed Chemical Dictionary de Hawley, 11^a Ed, John Wiley & Sons, 5 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. y Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6^a Ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido inorgánico puede constar de oxígeno y un elemento o elementos seleccionados de Al, B, ser, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, 10 Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr.

Ejemplos adecuados de materiales de óxido sólido o compuestos que pueden utilizarse para formar el óxido sólido tratado químicamente incluyen, pero no limitado a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , 15 Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , y similares, incluyendo los óxidos mixtos de los mismos y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede constar de sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice, fosfato de 20 aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, óxidos mixtos de los mismos o cualquier combinación de éstos.

El óxido sólido de esta descripción abarca materiales de óxido como alúmina, compuestos de "óxidos 25 mixtos" de los mismos como sílice-alúmina, combinaciones y mezclas de los mismos. Los compuestos de óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser de fases químicas simples o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un compuesto de óxido sólido. Ejemplos de óxidos 30 mixtos que pueden utilizarse en el soporte-activador de la

presente descripción incluyen, pero no se limitan a, sílice-alúmina, sílice-titania, zirconia-sílice, zeolitas, varios minerales de arcilla, alúmina-titania, zirconia-alúmina, aluminato de zinc, alúmina-boria, sílice-boria, 5 aluminofosfate-sílice, titania-zirconia y similares. El óxido sólido de esta descripción abarca también los materiales de óxido como alúmina recubierta de sílice, como se describe en la patente de EUA No. 7,884,163, cuya descripción se incorpora aquí por referencia en su totalidad.

10 El componente de separación de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que aumenta la acidez de Lewis o Brønsted del óxido sólido en el tratamiento (en comparación con el óxido sólido no es tratado con por lo menos un anión de separación de 15 electrones). Según uno de los aspectos de la presente descripción, el componente de separación de electrones es un anión separador de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, como un compuesto orgánico volátil, que sirve como una fuente o precursor para ese anión. Ejemplos de 20 aniones de separación de electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorozirconato, fluorotitanato, fosfo-tungstato y similares, incluyendo las mezclas y 25 combinaciones de los mismos. Además, otros compuestos iónicos o no iónicos que sirven como fuentes para estos aniones de separación de electrones también pueden ser empleados en la descripción actual. Se contempla que el anión de separación de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, 30 cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato, o sulfato y

similares o cualquier combinación de éstos, en algunos aspectos de esta descripción. En otros aspectos, el anión de separación de electrones puede constar de sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, 5 triflato, fluorozirconato, fluorotitanato y similares o cualquier combinación de éstos.

Así, por ejemplo, el activador-soporte (por ejemplo, óxido sólido tratado químicamente) utilizado en las 10 composiciones de catalizador puede ser, o puede implicar, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia 15 bromada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina recubierta de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina recubierta de sílice fosfatada y similares, o combinaciones de ambos. En un aspecto, el activador-soporte puede ser, o puede comprender, alúmina 20 fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, alúmina recubierta de sílice fluorada, alúmina revestida de sílice sulfatada, alúmina recubierta de sílice fosfatada y lo similar o cualquier combinación de éstos. En otro aspecto, el activador-soporte comprende 25 alúmina fluorada; por otra parte, se compone de alúmina clorada; por otra parte, se compone de alúmina sulfatada; por otra parte, se compone de sílice-alúmina fluorada; alternativamente, se compone de sílice-alúmina sulfatada; alternativamente se compone de sílice-zirconia fluorada; por 30 otra parte, se compone de sílice-zirconia clorada; o,

alternativamente, se compone de alúmina recubierta de sílice fluorada.

Cuando el componente de separación de electrones comprende una sal de un anión de separación de electrones, el
5 contra-ión o catión de esa sal puede seleccionarse desde cualquier catión que permite a la sal revertirse o descomponerse al ácido durante la calcinación. Factores que determinan la idoneidad de la sal especial para servir como una fuente para el anión de separación de electrones
10 incluyen, pero no están limitados a, la solubilidad de la sal en el solvente deseado, la falta de reactividad adversa del catión, efectos de emparejamiento de ion entre los cationes y aniones, características higroscópicas impartidas a la sal por el catión y lo similar y estabilidad térmica del anión.
15 Ejemplos de cationes adecuados en la sal del anión de separación de electrones incluyen, pero no son limitados a, amonio, amonio trialquilo, amonio tetraalquilo, tetraalquil fosfonio, H^+ , $[H (OEt_2)_2]^+$ y lo similar.

Además, las combinaciones de uno o más diferentes
20 aniones de separación de electrones, en proporciones variables, pueden utilizarse para adaptar la acidez específica del activador-soporte al nivel deseado. Combinaciones de componentes de separación de electrones pueden contactarse con el material de óxido simultáneamente o
25 individualmente, y en cualquier orden que brinda la acidez deseada de óxido sólido tratado químicamente. Por ejemplo, un aspecto de esta descripción es emplear dos o más compuestos de fuente de anión de separación de electrones en dos o más pasos de contacto separados.

30 Por lo tanto, un ejemplo de un proceso por el cual

se prepara un óxido sólido tratado químicamente es como sigue: un óxido sólido seleccionado, o combinación de óxidos sólidos, se pone en contacto con una primer compuesto de fuente de anión de separación de electrones para formar una primera mezcla; esta primera mezcla es calcinada y luego contactada con una segundo compuesto de fuente de anión de separación de electrones para formar una segunda mezcla; la segunda mezcla es calcinada luego para formar un óxido sólido tratado. En dicho proceso, el primero y el segundo compuestos de fuente de anión de separación de electrones pueden ser los mismos o diferentes compuestos.

Según otro aspecto de la presente descripción, el óxido sólido tratado químicamente comprende un material de óxido sólido inorgánico, un material de óxido mezclado, o una combinación de los materiales de óxido inorgánico, que es tratado químicamente con un componente de separación de electrones y, opcionalmente, tratado con una fuente de metal, incluyendo las sales de metal, iones de metal, u otros compuestos que contienen metal. Ejemplos no limitantes de metal o iones metálicos incluyen zinc, níquel, vanadio, titanio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno, zirconio y similares, o combinaciones de estos. Ejemplos de óxidos sólidos tratados químicamente que contienen un metal o ion metálico incluyen, pero no son limitados a, alúmina impregnada de zinc clorada, alúmina impregnada de titanio fluorada, alúmina impregnado de zinc fluorada, sílice-alúmina impregnada de zinc clorada, sílice-alúmina impregnada de zinc fluorada, alúmina impregnada de zinc sulfatada, aluminato de zinc clorado, aluminato de zinc fluorado, aluminato de zinc sulfatado, alúmina recubierta de sílice tratada con ácido

hexafluorotitanico, alúmina revestida de sílice tratada con zinc y luego fluorada y similares, o cualquier combinación de éstos.

Puede utilizarse cualquier método de impregnar el material de óxido sólido con un metal. El método por el cual el óxido se pone en contacto con una fuente de metal, normalmente una sal o compuesto que contiene metal, puede incluir, pero no se limita a, gelificante, co-gelificante, impregnación de un compuesto en otro y lo similar. Si se desea, el compuesto que contiene metal es añadido a o impregnado en el óxido sólido en forma de solución y posteriormente convertido en el metal soportado por calcinación. En consecuencia, el óxido sólido inorgánico además puede constar de un seleccionado de zinc, titanio, níquel, vanadio, plata, cobre, galio, estaño, tungsteno, molibdeno y similares, o combinaciones de estos metales. Por ejemplo, el zinc se utiliza a menudo para impregnar el óxido sólido porque puede proporcionar la actividad del catalizador mejorada a un bajo costo.

El óxido sólido puede tratarse con sales de metal o compuestos que contengan metal antes, después o al mismo tiempo que el óxido sólido es tratado con el anión de separación de electrones. Siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla contactada del compuesto sólido, anión de separación de electrones y el ion metálico es típicamente calcinado. Alternativamente, un material de óxido sólido, una fuente de anión de separación de electrones y la sal metálica o compuesto que contiene metal son contactados y calcinados simultáneamente.

Diversos procesos se utilizan para formar el óxido

sólido tratado químicamente útil en la descripción actual. El
óxido sólido tratado químicamente puede implicar el producto
de contacto de uno o más óxidos sólidos con una o más fuentes
del anión de separación de electrones. No es requerido que el
5 óxido sólido sea calcinado antes de poner en contacto con la
fuente de anión de separación de electrones. El producto de
contacto normalmente está calcinado durante o después que el
óxido sólido se ponga en contacto con la fuente del anión de
separación de electrones. El óxido sólido puede calcinarse o
10 no calcinarse. Se han reportado varios procesos para preparar
soportes-activadores de óxido sólido que pueden ser empleados
en esta descripción. Por ejemplo, tales métodos se describen
en la patente de EUA No. 6,107,230; 6,165,929; 6,294,494;
6,300,271; 6,316,553; 6,355,594; 6,376,415; 6,388,017;
15 6,391,816; 6,395,666; 6,524,987; 6,548,441; 6,548,442;
6,576,583; 6,613,712; 6,632,894; 6,667,274; y 6,750,302,
cuyas descripciones se incorporan aquí por referencia en su
totalidad.

Según uno de los aspectos de la presente
20 descripción, el material de óxido sólido es tratado
químicamente por el contacto con un componente de de
separación de electrones, típicamente una fuente de anión de
separación de electrones. Además, el material de óxido sólido
opcionalmente es químicamente tratado con un ion de metal y
25 luego calcinado para formar un óxido sólido impregnado de
metal o que contiene metal tratado químicamente. Según otro
aspecto de la presente descripción, la fuente de anión de
separación de electrones y material de óxido sólido son
contactados y calcinados simultáneamente.

30 El método por el cual el óxido se pone en contacto

con el componente de separación de electrones, normalmente una sal o un ácido de un anión de separación de electrones, puede incluir, pero no se limita a, gelificación, co-gelificación, impregnación de un compuesto en otro y lo
 5 similar. Por lo tanto, siguiendo cualquier método de contacto, la mezcla contactada del óxido sólido, anión de separación de electrones y los iones metálicos opcionales, están calcinados.

El soporte-activador de óxido sólido (es decir,
 10 óxido sólido tratado químicamente) por lo tanto puede ser producido por un proceso que comprende:

- (1) contactar un óxido sólido (u óxidos sólidos) con un compuesto (o compuestos) de fuente de anión de separación de electrones para formar una primera mezcla; y
 15
- (2) calcinar la primera mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte de óxido sólido (óxido sólido tratado químicamente) es producido por un proceso que comprende:

- (1) contactar un óxido sólido (u óxidos sólidos) con una primer compuesto de fuente de anión de separación de electrones para formar una primera mezcla;
 20
- (2) calcinar la primera mezcla para producir una primera mezcla calcinada;
- (3) poner en contacto la primera mezcla calcinada con un segundo compuesto de fuente de anión de separación de electrones para formar una segunda mezcla; y
 25
- (4) calcinar la segunda mezcla para formar el activador-soporte de óxido sólido.

30 Según otro aspecto de la presente descripción, el

óxido sólido tratado químicamente es producido o formado por poner en contacto el óxido sólido con el compuesto de fuente de anión de separación de electrones, donde el compuesto de óxido sólido es calcinado antes, durante o después de poner
5 en contacto con la fuente de anión de separación de electrones, y donde hay una ausencia importante de compuestos aluminosilicatos, organoboro u organoborato y los compuestos iónicos ionizantes.

La calcinación del óxido sólido tratado
10 generalmente se lleva a cabo en un ambiente, típicamente en una atmósfera de ambiente seco, a una temperatura de aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 900°C y por un tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. La calcinación puede llevarse a cabo a una temperatura
15 de alrededor de 300°C a aproximadamente 800°C, o alternativamente, a una temperatura de aproximadamente 400°C a cerca de 700°C. La calcinación puede realizarse durante aproximadamente 30 minutos a cerca de 50 horas, o durante 1 hora a cerca de 15 horas. Así, por ejemplo, la calcinación
20 puede llevarse a cabo por aproximadamente 1 a cerca de 10 horas a una temperatura de aproximadamente 350°C a cerca de 550°C. Puede emplearse cualquier atmosfera ambiente durante la calcinación. En general, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante, como el aire. Alternativamente, puede
25 utilizarse una atmósfera inerte, tal como nitrógeno o argón, o una atmósfera reductora, como el monóxido de carbono o hidrógeno.

Según uno de los aspectos de la descripción actual, el material de óxido sólido es tratado con una fuente de
30 iones haluro, ión sulfato, o una combinación de aniones,

opcionalmente tratados con un ion de metal y luego calcinado para proporcionar el óxido sólido tratado químicamente en forma de un sólido de partículas. Por ejemplo, el material de óxido sólido puede ser tratado con una fuente de sulfato (denominada "agente de sulfatación"), una fuente de iones de cloruro (denominado un "agente de cloración"), una fuente de iones fluoruro (denominado un "agente de fluoración"), o una combinación de éstos y calcinado para proporcionar el activador de óxido sólido. los activador-soportes de ácido útil incluyen, pero no es limitado a, alúmina bromada, alúmina clorada, alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina fluorada, sílice -alúmina sulfatada, sílice-zirconia bromada, sílice-zirconia clorada, sílice-zirconia fluorada, sílice-zirconia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina tratada con ácido hexafluorotitánico, alúmina recubierta con sílice tratada con ácido hexafluorotitánico, sílice-alúmina tratada con ácido hexafluorozircónico, sílice-alúmina tratada con ácido trifluoroacético, alúmina-boria, sílice tratado con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido tetrafluorobórico, alúmina tratada con ácido hexafluorofosfórico, una arcilla en columnas, como una montmorilonita en columnas, opcionalmente tratado con fluoruro, cloruro o sulfato; alúmina fosfatada u otros aluminofosfatos opcionalmente tratados con sulfato, fluoruro o cloruro; o cualquier combinación de los anteriores. Además, cualquiera de estos activadores-soportes opcionalmente puede tratarse con un ion de metal.

El óxido sólido tratado químicamente puede constar de un óxido sólido fluorado en forma de un sólido de

partículas. El óxido sólido fluorado puede estar formado por poner en contacto un óxido sólido con un agente de fluoración. El ion fluoruro puede ser añadido al óxido formando una suspensión del óxido en un solvente adecuado
 5 como alcohol o agua incluyendo, pero no limitado a, los alcoholes de uno a tres carbonos por su volatilidad y baja tensión superficial. Ejemplos de agentes de fluoración convenientes incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio (NH_4F), bifluoruro de
 10 amonio (NH_4HF_2), tetrafluoroborato de amonio (NH_4BF_4), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6), ácido hexafluorotitanico (H_2TiF_6), ácido de amonio hexafluorotitanico ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), ácido hexafluorozirconico (H_2ZrF_6), AlF_3 , NH_4AlF_4 , análogos de
 15 los mismos y sus combinaciones. Ácido triflico y amonio triflato también pueden ser empleados. Por ejemplo, bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) puede utilizarse como agente de fluoración, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Si se desea, el óxido sólido es tratado con un
 20 agente de fluoración durante el paso de calcinación. Puede utilizarse cualquier agente de fluoración capaz de contactar completamente el óxido sólido durante el paso de calcinación. Por ejemplo, además de los agentes de fluoración descrita previamente, pueden utilizarse agentes de fluoración
 25 orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes orgánicos volátiles de fluoración útiles en este aspecto de la descripción incluyen, pero no limitados a, freones, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol y similares y sus combinaciones. Las temperaturas de calcinación
 30 generalmente deben ser suficientemente altas como para

descomponer el compuesto y liberar flúor. El fluoruro de hidrógeno gaseoso (HF) o flúor (F_2) también puede ser utilizado con el óxido sólido si es fluorado mientras se calcina. Tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y compuestos que
5 contienen tetrafluoroborato (BF_4^-) también pueden ser empleados. Un método conveniente para contactar el óxido sólido con el agente de fluoración es vaporizar a un agente de fluoración en una corriente de gas que se utiliza para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

10 Asimismo, en otro aspecto de esta descripción, el óxido sólido tratado químicamente comprende un óxido sólido clorado en forma de un sólido de partículas. El óxido sólido clorado está formado por el contacto de un óxido sólido con un agente de cloración. El ion cloruro puede añadirse al
15 óxido formando una suspensión del óxido en un solvente adecuado. El óxido sólido puede tratarse con un agente de cloración durante el paso de calcinación. Cualquier agente de cloración capaz de servir como una fuente de cloruro y completamente el contacto con el óxido durante el paso de
20 calcinación puede ser utilizado, como $SiCl_4$, $SiMe_2Cl_2$, $TiCl_4$, BCl_3 , y similares, incluyendo sus mezclas. Pueden utilizarse agentes de cloración orgánicos volátiles. Ejemplos de agentes de cloración orgánicos volátiles adecuados incluyen, pero no se limitan a, determinados freones, perclorobenceno,
25 clorometano, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetanol y similares o cualquier combinación de éstos. Cloruro de hidrógeno gaseoso o cloro por sí mismo también puede utilizarse con el óxido sólido durante la calcinación. Un método conveniente para contactar el óxido
30 con el agente de cloración es vaporizar un agente de

cloración en una corriente de gas que se utiliza para fluidizar el óxido sólido durante la calcinación.

La cantidad de iones fluoruro o cloruro presentes antes de calcinar el óxido sólido generalmente es de
5 aproximadamente 1 a alrededor del 50% en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la calcinación. Según otro aspecto de esta descripción, la cantidad de iones fluoruro o cloruro presentes antes de la calcinación el óxido sólido es
10 de aproximadamente 1 a alrededor del 25% en peso y según otro aspecto de esta descripción, de aproximadamente 2 a aproximadamente 20% en peso. Según otro aspecto de esta descripción, la cantidad de iones fluoruro o cloruro presentes antes de la calcinación el óxido sólido es de
15 aproximadamente 4 a cerca del 10% en peso. Una vez impregnado con de haluro, el óxido de haluro puede ser secado por cualquier método adecuado, incluyendo, pero no limitado a, filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por aspersión y similares, aunque también es
20 posible iniciar el paso de calcinación inmediatamente sin secar el óxido sólido impregnado.

La sílice-alúmina utilizada para preparar la sílice-alúmina tratada típicamente tiene un volumen de poro mayor aproximadamente de 0.5 cc/g. Según uno de los aspectos
25 de la presente descripción, el volumen del poro es superior a aproximadamente 0.8 cc/g y según otro aspecto de la descripción actual, superior a aproximadamente 1.0 punto cc/g. Además, la sílice-alúmina tiene generalmente una superficie mayor de aproximadamente 100 m²/g. Según otro
30 aspecto de esta descripción, la superficie es superior a

aproximadamente 250 m²/g. Sin embargo, en otro aspecto, la superficie es mayor que aproximadamente 350 m²/g.

La sílice-alúmina utilizada típicamente en la descripción actual tiene un contenido de alúmina de alrededor de 5 a aproximadamente 95% en peso. Según uno de los aspectos de esta descripción, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina es de cerca de 5 a aproximadamente 50%, o de cerca de 8% a aproximadamente 30%, alúmina en peso. En otro aspecto, se pueden emplear compuestos de sílice-alúmina con contenido de alúmina alta, en donde el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina típicamente varía de cerca de 60% a aproximadamente 90%, o de alrededor del 65% a cerca del 80%, alúmina en peso. Según otro aspecto de esta descripción, el componente de óxido sólido comprende alúmina sin sílice, y según otro aspecto de esta descripción, el componente de óxido sólido comprende sílice sin alúmina.

El óxido sólido sulfatado consta de sulfato y un componente de óxido sólido, como alúmina o sílice-alúmina, en la forma de un sólido de partículas. Opcionalmente, el óxido sulfatado se trata además con un ion de metal tal que el óxido sulfatado calcinado comprende un metal. Según uno de los aspectos de la presente descripción, el óxido sólido sulfatado consta de sulfato y alúmina. En algunos casos, la alúmina sulfatada está formada por un proceso en el cual la alúmina es tratada con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal sulfato como el sulfato de amonio. Este proceso se realiza generalmente mediante la formación de una suspensión de la alúmina en un solvente adecuado, tal como alcohol o agua, en donde se ha añadido la concentración deseada del agente de sulfatación. Solventes orgánicos

adecuados incluyen, pero no se limitan a, de uno a tres alcoholes de carbono por su volatilidad y baja tensión superficial.

Según uno de los aspectos de esta descripción, la cantidad de iones sulfato presente antes de la calcinación es de aproximadamente 0.5 a cerca de 100 partes por iones de sulfato en peso a cerca de 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta descripción, la cantidad de iones sulfato presente antes de la calcinación es de alrededor de 1 a aproximadamente 50 partes en peso de iones sulfato a cerca de 100 partes en peso de óxido sólido y según otro aspecto de esta descripción, de alrededor de 5 a aproximadamente 30 partes en peso de iones sulfato a cerca de 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones de peso se basan en el peso del óxido sólido antes de la calcinación. Una vez impregnado con el sulfato, el óxido sulfatado puede ser secado por cualquier método adecuado, incluyendo, pero no limitado a, filtración por succión seguida de evaporación, secado al vacío, secado por aspersión y similares, aunque también es posible iniciar inmediatamente el paso de calcinación.

Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte utilizado en la preparación de las composiciones de catalizador de esta descripción comprende un activador-soporte de iones intercambiables, incluyendo pero sin limitarse a compuestos de silicato y aluminosilicato o minerales, ya sea con estructuras estratificadas o no estratificadas y combinaciones de las mismas. En otro aspecto de esta descripción, aluminosilicatos estratificados, ion-intercambiables tales como arcillas en columnas son

utilizadas como activador-soporte. Cuando el activador-soporte ácido comprende un activador-soporte de iones intercambiables, puede opcionalmente tratarse con por lo menos un anión de separación de electrones como aquellos descritos aquí, aunque normalmente no se trata el activador-soporte de iones intercambiables con un anión de separación de electrones.

Según otro aspecto de la presente descripción, el activador-soporte de esta descripción comprende minerales de arcilla con cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Los activadores-soportes minerales de arcilla típicos incluyen, pero no se limitan a, aluminosilicatos estratificados de ion-intercambiable tales como arcillas en columnas. Aunque se utiliza el término "soporte", no es para ser interpretado como un componente inerte de la composición del catalizador, más bien debe considerarse una parte activa de la composición del catalizador, debido a su íntima asociación con el componente de metaloceno.

Según otro aspecto de la presente descripción, los materiales de arcilla de esta descripción abarcan materiales en su estado natural o que se han tratado con diversos iones por humectación, intercambio iónico o columnas. Típicamente, el activador-soporte de material de arcilla de esta descripción comprende arcillas que han intercambiado iones con grandes cationes, incluyendo cationes complejos metálicos polinucleares, altamente cargados. Sin embargo, los activadores-soportes de material de arcilla de esta descripción también abarcan las arcillas que han intercambiado iones con sales simples, incluyendo pero no limitado a, las sales de Al(III), Fe(II), Fe(III), y Zn(II)

con ligandos como haluros, acetato, sulfato, nitrato o nitrito.

Según otro aspecto de la descripción actual, el activador-soporte comprende una arcilla en columnas. El término "arcilla en columnas" se utiliza para referirse a los materiales de arcilla que han intercambiado iones con grandes, cationes complejos metálicos altamente cargados, típicamente polinucleares, grandes. Ejemplos de tales iones incluyen, pero no se limitan a, iones Keggin que pueden tener cargas tales como 7^+ , varios polioxometalatos y otros grandes iones. Así, el término formación de columnas se refiere a una reacción simple de intercambio en donde se sustituyen los cationes intercambiables de un material de arcilla con iones grandes, altamente cargados, tales como los iones de Keggin. Estos cationes poliméricos entonces están inmovilizados dentro de las intercapas de la arcilla y cuando son calcinados se convierten en "pilares" de óxido de metal, soportando eficazmente las capas de arcilla como estructuras tipo columna. Así, una vez que la arcilla se seca y calcina para producir los pilares de apoyo entre las capas de arcilla, se mantiene la estructura de enrejado ampliado y se ha mejorado la porosidad. Los poros resultantes pueden variar en forma y tamaño en función del material de formación de columna y el material de arcilla de origen utilizado. Ejemplos de arcillas de formación de columna y en columnas se encuentran en: T.J. Pinnavaia, Science 220 (4595), 365-371 (1983); J.M. Thomas, Intercalation Chemistry, (S. Whittington and A. Jacobson, eds.) Ch. 3, pp. 55-99, Academic Press, Inc., (1972); Patente EUA Nos. 4,452,910; 5,376,611; y 4,060,480; cuyas descripciones se incorporan aquí por

referencia en su totalidad.

El proceso de formación de columna utiliza minerales de arcilla con cationes intercambiables y capas capaces de expandirse. Puede utilizarse cualquier arcilla en
 5 columnas que pueda mejorar la polimerización de olefinas en la composición del catalizador de la presente descripción. Por tanto, los minerales de arcilla convenientes para la formación de columna incluyen, pero no se limitan a, allofanos; esmectitas, tanto dioctaédricos (Al) y tri-
 10 octaédricos (Mg) y sus derivados como montmorilonitas (bentonitas), nontronitas, hectoritas o laponitas; haloisitas; vermiculitas; micas; fluoromicas; cloritos; arcillas de capa mixta; las arcillas fibrosas incluyendo pero no limitadas a sepiolitas, atapulgitas y paligorsquitas; una
 15 arcilla serpentina; ilita; laponitas; saponita; y cualquier combinación de éstos. En un aspecto, el activador-soporte de arcilla en columnas consta de bentonita o montmorilonita. El componente principal de la bentonita es montmorilonita.

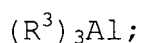
La arcilla en columnas puede ser pre-tratada si así
 20 se desea. Por ejemplo, una bentonita en columnas es pre-tratada secando a aproximadamente 300°C bajo una atmósfera inerte, normalmente nitrógeno seco, durante unas 3 horas, antes de ser añadido al reactor de polimerización. Aunque un pre-tratamiento ejemplar se describe en este documento, debe
 25 entenderse que el pre-calentamiento puede llevarse a cabo en muchas otras temperaturas y tiempos, incluyendo cualquier combinación de temperatura y pasos de tiempo, todos los cuales son considerados por esta descripción.

El activador-soporte utilizado para preparar las
 30 composiciones de catalizador de la descripción actual puede

combinarse con otros materiales inorgánicos de soporte, incluyendo pero no limitado a, las zeolitas, óxidos inorgánicos, óxidos inorgánicos fosfatados y similares. En un aspecto, materiales de soporte típicos que se utilizan incluyen, pero no se limitan a, sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, zirconia, magnesia, boria, thoria, aluminofosfato, fosfato de aluminio, sílice-titania, sílice/titania coprecipitada, sus mezclas o cualquier combinación de éstos.

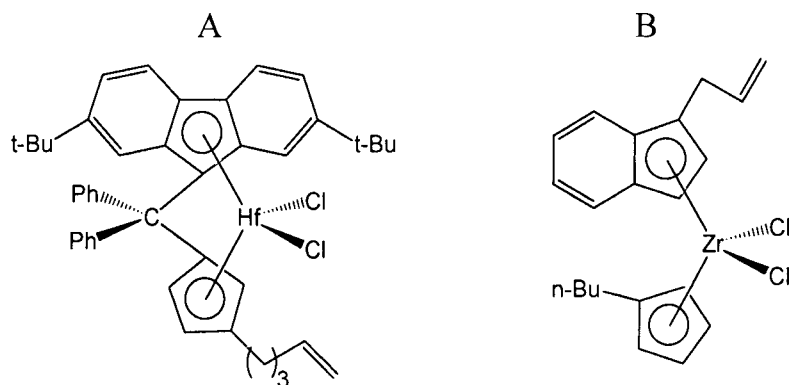
El proceso de hacer estos activadores-soportes puede incluir la precipitación, co-precipitación, impregnación, gelificación, poro-gelificación, calcinación (hasta 900°C), secado por aspersión, secado por vaporización, secado por rotación y calcinación, molienda, tamizado y operaciones similares.

En una modalidad, el compuesto organoaluminio utilizado con la presente descripción puede tener la fórmula:



en donde (R^3) es un grupo alifático que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En algunos casos, (R^3) es etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

En una modalidad, los catalizadores son elegidos de compuestos como los representados por las estructuras químicas A y B con alúmina fluorada como el activador-soporte y con tri-isobutilaluminio (TIBA) como el co-catalizador.



En una modalidad, un monómero (por ejemplo, el etileno) se polimeriza mediante las metodologías descritas aquí para producir un polímero del tipo descrito aquí. El polímero puede abarcar un homopolímero, un copolímero y/o combinaciones de los mismos. En una modalidad, el polímero es un copolímero que comprende etileno y uno o más comonómeros como, por ejemplo, alfa olefinas. Ejemplos de comonómeros convenientes incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos no saturados con 3 a 20 átomos de carbono como el propileno, buteno-1, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y mezclas de los mismos. En una modalidad, el comonómero es 1-hexeno. En una modalidad, el comonómero puede estar presente en el polímero en una cantidad igual o menor de aproximadamente 0.5% mol, como alternativa menos de aproximadamente 0.4% mol, como alternativa menos de aproximadamente 0.3% mol o como alternativa menos de cerca de 0.2% mol.

El polímero puede incluir otros aditivos. Ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizadores, nucleadores, modificadores de superficie, pigmentos, agentes deslizantes, antibloques, espesantes, auxiliares de procesamiento de polímeros y combinaciones de los mismos. Dichos aditivos pueden utilizarse de forma individual o en combinación y pueden incluirse en el polímero antes, durante o después de la preparación del polímero como se describe en este documento. Dichos aditivos pueden añadirse en cualquier cantidad conveniente para lograr alguna necesidad del usuario y/o proceso. Como se entenderá por uno de ordinario habilidad

en la técnica, aditivos pueden ser elegidos e incluidos en las cantidades que logran la necesidad del usuario y/o proceso mientras perjudicialmente no afecta las características ventajosas de las composiciones descritas.

5 Dichos aditivos pueden añadirse mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo durante un paso de extrusión o formación de compuestos tales como durante la granulación o procesamiento posterior en un artículo de uso final.

Un polímero del tipo descrito en el presente
10 documento puede ser de cualquier modalidad. En este documento, la "modalidad" de un polímero se refiere a la forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, la aparición de la gráfica de la fracción del peso del polímero en función de su peso molecular. La fracción del
15 peso del polímero se refiere a la fracción del peso de las moléculas de un tamaño determinado. Un polímero con una curva de distribución de peso molecular mostrando un solo pico puede ser contemplado como un polímero unimodal, un polímero con una curva que muestra dos picos distintos puede
20 denominarse como un polímero bimodal, un polímero con una curva que muestra tres picos distintos pueden ser contemplados como un polímero trimodal, etc. Los polímeros con curvas de distribución de peso molecular mostrando más de un pico pueden ser colectivamente denominados polímeros
25 multimodales.

Un polímero del tipo descrito en el presente documento puede tener dos o más componentes que pueden ser distinguibles uno del otro, por ejemplo basado en su composición individual y/o distribución de peso molecular.
30 Una curva de distribución de peso molecular puede estar

preparada para cada componente individual del polímero. Por ejemplo, la curva de distribución de peso molecular de los componentes individuales del polímero puede mostrar un solo pico y así ser unimodal. Las curvas de distribución de peso molecular de los componentes individuales pueden ser superpuestas en una carta común para formar la curva de distribución de peso molecular para el polímero como un todo. Por ejemplo, la superposición de las curvas de distribución de peso molecular de los componentes individuales puede mostrar un solo pico que se amplía en comparación con las curvas para los componentes individuales correspondientes a las fracciones del polímero teniendo diferentes distribuciones de peso molecular de superposición diferentes. En una modalidad alternativa, en la superposición de las curvas de distribución de peso molecular de los componentes individuales del polímero, el perfil resultante muestra n picos distintos correspondientes a n componentes poliméricos de diferentes distribuciones del peso molecular. Estas composiciones pueden tener la modalidad correlacionada con el número de picos distintos en el perfil de distribución de peso molecular. Por ejemplo, un polímero bimodal puede mostrar dos distintos picos correspondientes a dos componentes individuales mientras que una composición de polímero trimodal puede mostrar tres distintos picos correspondientes a tres componentes individuales del polímero.

En un aspecto, el polímero comprende un primer componente y un segundo componente. El primer componente puede ser de un peso molecular más alto en comparación con el segundo componente y los componentes se describen en lo

sucesivo como un componente de peso molecular (HMW) mayor y un componente de menor peso molecular (LMW). En una modalidad, el componente LMW está presente en el polímero en una cantidad en el rango de más de aproximadamente 60 por ciento en peso (% en peso) a menos de aproximadamente 100% en peso basado en el peso total de la composición del polímero; 5
alternativamente mayor de aproximadamente 70% en peso a menos de aproximadamente 100% en peso; o alternativamente mayor de aproximadamente 80% en peso a menos de aproximadamente 100% en peso con la cantidad restante siendo substancialmente conformada por el componente HMW. En este documento, "la cantidad restante siendo substancialmente conformada por el componente HMW" se define como la cantidad de polímero que queda una vez que se contabiliza el componente LMW para 10
comprender más de aproximadamente 95, 96, 97, 98, 99 o 99.5% en peso del componente HMW. Por ejemplo, si el polímero comprende 80% en peso de componente LMW, entonces mayor que aproximadamente 95% del restante 20% en peso del polímero es el componente HMW.

20 En una modalidad, el componente LMW tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de más de aproximadamente 40 kg/mol; alternativamente superior a aproximadamente 50 kg/mol; como alternativa más de aproximadamente 60 kg/mol; o alternativamente de alrededor de 50 kg/mol a cerca de 120 kg/mol mientras que el componente HMW tiene un Mw de más de 25
aproximadamente 800 kg/mol; como alternativa más de cerca de 900 kg/mol; como alternativa más de aproximadamente 1,000 kg/mol; o, como alternativa de cerca de 800 kg/mol a aproximadamente 2000 kg/mol. El peso molecular promedio en 30
peso describe la distribución de peso molecular de una

composición de polímero y se calcula según la ecuación 1:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

5 donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i .

En una modalidad, el polímero (que comprende el componente LMW y el componente HMW) tiene un M_w de alrededor de 150 kg/mol a cerca de 300 kg/mol, como alternativa de
10 aproximadamente 160 kg/mol a cerca de 300 kg/mol; o, como alternativa de aproximadamente 170 kg/mol a cerca de 300 kg/mol; y un peso molecular promedio-z (M_z) de aproximadamente igual o superior a 800 kg/mol; como alternativa de cerca de 800 kg/mol a aproximadamente 2000
15 kg/mol; como alternativa de cerca de 900 kg/mol a aproximadamente 2000 kg/mol; o, como alternativa de cerca de 1000 kg/mol a aproximadamente 2000 kg/mol. El peso molecular promedio-z es un peso molecular promedio en peso de alto orden que se calcula según la ecuación (2)

$$20 \quad M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (2)$$

donde N_i es la cantidad de sustancia de especies i y M_i es el peso molecular de especies i .

El componente LMW puede ser además caracterizado
25 por una distribución de peso molecular (MWD) mayor de aproximadamente 3, alternativamente mayor que aproximadamente 3.5, como alternativa mayor de cerca de 4 mientras que el componente HMW puede caracterizarse además por un MWD de menos de aproximadamente 4; como alternativa menos de
30 aproximadamente 3; como alternativa menos de aproximadamente

2.5. El MWD es la relación del Mw al peso molecular promedio en número (Mn), que también se conoce como el índice de polidispersidad (PDI) o más simplemente como polidispersidad. El peso molecular promedio en número es el promedio común de los pesos moleculares de los polímeros individuales y puede calcularse según la ecuación (3) donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i .

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (3)$$

El polímero (que comprende el componente LMW y el componente HMW) puede tener un PDI de más de aproximadamente 8, alternativamente mayor de aproximadamente 9, o alternativamente mayor de aproximadamente 10.

El componente LMW puede ser caracterizado además por una relación de M_z/M_w de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, o alternativamente desde aproximadamente 3 a aproximadamente 4 mientras que el componente HMW puede ser además caracterizado por una relación de M_z/M_w de menos de aproximadamente 3; como alternativa menos de aproximadamente 2.8; como alternativa menos de aproximadamente 2.5. La relación de M_z/M_w es otro indicio que la anchura del MWD de un polímero. El polímero (que comprende el componente LMW y el componente HMW) puede tener una relación de M_z/M_w de mayor que 5, alternativamente mayor que aproximadamente 6, o como alternativa mayor que aproximadamente 7.

En una modalidad, un polímero del tipo descrito en el presente documento se caracteriza por una densidad de aproximadamente 0.950 g/cc a aproximadamente 0.965 g/cc, como alternativa de aproximadamente 0.955 g/cc a aproximadamente

0.965 g/cc, o alternativamente mayor de aproximadamente 0.955 g/cc, o aproximadamente 0.962 g/cc. Por ejemplo, el polímero puede ser un homopolímero de polietileno o copolímero con una densidad mayor de aproximadamente 0.950 g/cc, como
5 alternativa mayor de aproximadamente 0.955 g/cc, o como alternativa mayor de aproximadamente 0.960 g/cc.

En una modalidad, un polímero del tipo descrito en el presente documento tiene un índice de fusión, MI, en el rango de aproximadamente 0.01 g/10 minuto a aproximadamente 1
10 g/10 minutos, como alternativa de aproximadamente 0.1 g/10 minutos a aproximadamente 0.8 g/10 minutos, como alternativa de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.8 g/10 minutos; o, como alternativa de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10 minutos. El índice de
15 fusión (MI) se refiere a la cantidad de un polímero que puede ser forzado a través de un orificio de reómetro de extrusión de 0.0825 pulgadas de diámetro cuando se someten a una fuerza de 2160 gramos en 10 minutos a 190°C, calculado de conformidad con ASTM D 1238.

20 En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí tiene una respuesta al corte, o proporción de índice de fusión de alta carga al índice de fusión (HLMI/MI) en el rango de aproximadamente 50 a alrededor de 500, como alternativa de aproximadamente 90 a cerca de 300, o
25 alternativamente de aproximadamente 100 a aproximadamente 250. El HLMI representa la tasa de flujo de un polímero fundido a través de un orificio de diámetro de 0.0825 pulgadas cuando se somete a una fuerza de 21,600 gramos a 190°C calculado de conformidad con ASTM D 1238.

30 Los polímeros de esta descripción pueden

caracterizarse además por su amplitud reológica. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la tasa de corte de tipo newtoniano y ley de potencia para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución del tiempo de relajación de un polímero que a su vez es una función de la estructura molecular del polímero o arquitectura. Suponiendo que la regla Cox-Merz, puede calcularse la amplitud reológica ajustando las curvas de flujo generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica lineal-viscoelástica con un modelo modificado de Carreau-Yasuda (CY), que está representada por la siguiente ecuación:

donde $|\eta^*(\omega)|$ es la magnitud de la viscosidad de corte compleja; η_0 es la viscosidad cero-corte; τ_η es el tiempo de relajación viscoso; a es un parámetro de anchura; n es un parámetro que fija la pendiente de la ley de potencia final, que se fija en 2/11 en este trabajo; y ω es una frecuencia angular de deformación de corte oscilatorio.

Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de potencia se mantiene en un valor constante. Detalles de la importancia y la interpretación de los parámetros derivados y modelo CY pueden encontrarse en: C. A. Hieber and H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber and H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2a Edición, John Wiley & Sons (1987), cada uno de los cuales se incorpora

por referencia en este documento en su totalidad.

En una modalidad, los polímeros de esta descripción tienen una relación de "eta en 0.1" ($\eta_{0.1}$) a "eta en 100" (η_{100}), ($\eta_{0.1} / \eta_{100}$), de más de aproximadamente 20; 5 alternativamente mayor de aproximadamente 22, o alternativamente mayor de aproximadamente 25. La relación de $\eta_{0.1}/\eta_{100}$ es indicativa de comportamiento de adelgazamiento del corte de un polímero.

En una modalidad, los polímeros de esta descripción 10 tienen un valor "CY-a" menor de aproximadamente 0.30, como alternativa menor de aproximadamente 0.25, como alternativa menor de aproximadamente 0.2 en donde la viscosidad dinámica compleja versus escáner de frecuencia se ajustan a la ecuación Carreau-Yasuda con un valor $n = 0.1818$.

15 En una modalidad, los polímeros de esta descripción se caracterizan además por valores de la gráfica cuadrante donde η_{100} es menor de cerca de 1400 y N_{100} es mayor de aproximadamente 0.3; alternativamente η_{100} es menor de cerca de 1400 y N_{100} es mayor de aproximadamente 0.35; 20 alternativamente η_{100} es menor de aproximadamente 1350 y N_{100} es mayor de aproximadamente 0.35; o alternativamente η_{100} es menor de aproximadamente 1300 y N_{100} es mayor de aproximadamente 0.35. La gráfica cuadrante es indicativa de la capacidad de procesamiento de un polímero de moldeado por 25 soplado con respecto a la salida del proceso donde η_{100} es la viscosidad de corte a tasa de corte 100 y N_{100} es la pendiente del $\log G^*$ vs $\log \omega$ curva en una tasa de corte 100 donde G^* es el módulo complejo y ω es la tasa de corte.

En una modalidad, los polímeros de esta descripción 30 se caracterizan además por un módulo de cruce (CM) de

aproximadamente 1,000 pascales (Pa) a aproximadamente 160,000 Pa; como alternativa de aproximadamente 22,000 Pa a aproximadamente 130,000 Pa; o como alternativa de aproximadamente 29,000 Pa a aproximadamente 70,000 Pa y un
 5 aumento del troquel predicho de alrededor del 25% a aproximadamente 35%; como alternativa de aproximadamente 27% a aproximadamente 33%; o como alternativa de aproximadamente 28% a aproximadamente 30%. La hinchazón del troquel se refiere al aumento en el diámetro de una extrusión polimérica
 10 al salir de un troquel de extrusión. Se determina el módulo de cruce graficando el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida en función de la tasa de corte. El módulo de almacenamiento en materiales viscoelásticos mide la energía almacenada y representa la porción elástica del material. El
 15 módulo de pérdida se refiere a la energía disipada como calor y representa la porción viscosa relacionada con la cantidad de energía perdida debido al flujo viscoso. La intersección entre el módulo de almacenamiento y de pérdida se denomina el módulo cruzado al cual se correlaciona la hinchazón del
 20 troquel. Se observó una correlación entre el módulo de cruce (CM) e hinchazón del troquel y los dos parámetros medidos durante el soplado de una botella de leche estándar 110 g de un galón. La correlación es la siguiente:

$$\text{Colocación plana predicha (LF)} = 5.452 + 0.234 \text{CM} / 10^5$$

$$25 \quad \text{Hinchazón del troquel medida} = \text{LF} / (3.14 * d / 2)^{-1}$$

donde d es el diámetro del troquel y donde la hinchazón del troquel medida es la longitud, o la colocación plana, de la evaporación del fondo de la botella moldeada
 30 dividida por la mitad de la circunferencia del troquel menos

1.

Un polímero del tipo descrito aquí puede caracterizarse además por el grado y naturaleza de ramificación presente en los componentes individuales de la composición del polímero y/o en la composición del polímero como un todo. La ramificación de cadena corta (SCB) es conocida por sus efectos sobre las propiedades de polímeros tales como rigidez, propiedades de tracción, resistencia al calor, dureza, resistencia de la impregnación, contracción, resistencia a la fluencia, transparencia, resistencia de la grieta de tensión, flexibilidad, fuerza de impacto y las propiedades de estado sólido de polímeros semicristalinos tales como polietileno.

En una modalidad, el componente LMW muestra SCB en un peso molecular pico (SCB@Mp) de aproximadamente 0 a aproximadamente 1 por cada 1000 átomos de carbono totales; como alternativa de aproximadamente 0 a aproximadamente 0.7; o, como alternativa de aproximadamente 0 a aproximadamente 0.4. El SCB@Mp en el presente documento es representante del contenido de SCB para el cuerpo principal del componente LMW. Los polímeros del tipo descrito aquí (que abarca el componente LMW y el componente HMW) puede mostrar cantidades bajas a indetectables de SCB en el cuerpo principal del componente LMW.

En una modalidad, el polímero (que abarca tanto el componente LMW como el componente HMW) muestra una relación de SCB a un peso molecular (MW) de 10^6 a SCB@Mp de igual o mayor que aproximadamente 3; alternativamente igual o mayor que aproximadamente 4; o alternativamente igual o superior a aproximadamente 5. La SCB en un MW de 10^6 es indicativo del

nivel de SCB en el componente HMW y la relación de la SCB en un MW de 10^6 a SCB@Mp es indicativo de la efectividad de colocación de SCB selectivamente en el extremo superior del peso molecular del polímero.

5 En una modalidad, los polímeros descritos aquí despliegan características únicas de distribución de SCB en donde la cantidad de SCB en el componente HMW supera lo encontrado en el componente LMW y dentro del componente HMW generalmente el nivel de SCB permanece constante o aumenta en
10 función del peso molecular. Como será apreciado por uno de ordinario habilidad en la técnica, el contenido de SCB en función del peso molecular puede ser representado por una pluralidad de puntos de datos tales que el conjunto de datos utilizado para describir el contenido de SCB en un rango de
15 peso molecular puede ser relativamente grande (es decir, más de cerca de 100 puntos de datos). Se prevé que las características únicas de distribución SCB de un polímero del tipo descrito en este documento son observables en el rango de pesos moleculares comprendidos por el componente HMW a
20 pesar de cualquier fluctuación normal en un subconjunto particular de los datos. En una modalidad, los polímeros descritos aquí muestran una distribución de SCB caracterizada por un contenido promedio de SCB para cada fracción 10% en peso de polímero que aumenta con el incremento del peso
25 molecular del polímero en pesos moleculares de más de aproximadamente 100 kg/mol.

Los polímeros descritos aquí pueden moldearse en varios artículos, incluyendo, pero sin limitarse a, botellas, tambores, juguetes, recipientes domésticos, utensilios,
30 productos de película, bidones, tanques de combustible,

tubos, geomembranas y forros. Diversos procesos pueden utilizarse para formar estos artículos, incluyendo, pero sin limitarse a, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, rotomoldeado, termoformado, moldeo por colada y similares.

5 En una modalidad, los polímeros de esta descripción se fabrican en un artículo mediante un proceso de conformación como moldeo por soplado, moldeo por soplado con extrusión, moldeo por soplado de inyección o moldeo por soplado estirable.

10 En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí está formado en un artículo por moldeo de soplado por extrusión (EBM). En EBM, un polímero se funde y extruye en un tubo hueco (un parisón). Este parisón es capturado entonces al cerrarlo en un molde metálico refrigerado. Aire entonces
15 es soplado en el parisón, inflándolo en la forma del artículo deseado por el usuario.

En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí está formado en un artículo por moldeo de soplado de inyección (IBM). En IBM, una composición del polímero fundida
20 se introduce en un colector donde se inyecta a través de boquillas en un molde de preforma hueca, climatizada. El molde de preforma forma la forma externa y se fija alrededor de un mandril (la barra base) que forma la forma interna de la preforma. La preforma consiste en un cuello de
25 botella/jarra completamente formada con un tubo grueso de polímero adjunto, que formará el cuerpo. Se abre el molde de preforma y la barra base es girada y sujeta en el molde soplado enfriado, hueco. La barra base se abre y permite que el aire comprimido entre en la preforma, que la infla a la
30 forma del artículo terminado.

En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí está formado en un artículo por moldeado por soplado de inyección (SBM). En SBM, el polímero se moldea primero en una "preforma" utilizando el proceso de moldeado por inyección.

5 Estas preformas se producen con los cuellos de las botellas, incluyendo las roscas (el "final") en un extremo. Estas preformas son empacadas y alimentadas más adelante (después de enfriamiento) a una máquina de moldeo por soplado de estiramiento recalentada. En el proceso SBM, las preformas
10 son calentadas por encima de su temperatura de transición vítrea, luego soplada con aire a alta presión en los artículos utilizando moldes de soplado de metal.

En una modalidad, los artículos fabricados a partir de polímeros de esta descripción muestran propiedades
15 mecánicas mejoradas tales como un aumento de la resistencia a la grieta de tensión ambiental en comparación con un artículo fabricado a partir de un polímero disímil. En este documento, polímeros diferentes se refieren a polímeros con una densidad similar y composición de monómero pero preparada mediante el
20 uso de metodología diferente y/o composiciones diferentes de catalizador. Grietas de tensión ambiental se refieren al inicio prematuro de la fisura y la fragilidad de un plástico debido a la acción simultánea de estrés, tensión y contacto con ambientes químicos específicos. Resistencia a la grieta
25 de tensión ambiental (ESCR) mide la resistencia de un polímero a esta forma de daño.

En una modalidad una resina de polímero del tipo descrita aquí puede tener una densidad de aproximadamente 0.950 g/ml a aproximadamente 0.965 g/ml y la relación entre
30 la ramificación de cadena corta y peso molecular que se

caracteriza por la ecuación

$$Dy/Dx=g(x)$$

donde dy es el cambio en la cantidad de ramificaciones de cadena corta y dx es el cambio en el peso molecular donde cuando dy es un número no negativo y dx es mayor que cero $g(x)$ son una pieza define la función tal que $g(x)$ depende del dominio de peso molecular y en donde cuando se formó en un artículo, la resina tiene una resistencia a la grieta de tensión ambiental (ESCR) de igual o mayor que aproximadamente 100 horas. Por ejemplo, $g(x)$ dentro de un primer dominio MW puede ser un número no negativo; dentro de un segundo dominio MW $g(x)$ puede ser mayor que cero; y dentro de un tercer dominio MW $g(x)$ puede ser un número no negativo o una función monótonamente creciente en donde aumenta el MW del primer dominio MW, a través del segundo dominio MW al tercer dominio MW.

En una modalidad, un polímero de esta descripción muestra un valor ESCR (Y) donde $Y \geq -75,078,088,945x^4 + 287,612,937,602x^3 - 413,152,026,579x^2 + 263,756,655,421x - 63,139,684,577$ y donde x es la densidad del polímero y la ESCR se mide de acuerdo con ASTM D 1693 condición B, 100% Igepal, F50. Igepal se refiere a la solución de humectación activa superficial utilizada en el procedimiento descrito en ASTM D 1693 condición B.

En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí con una densidad de aproximadamente 0.950 g/cc a menos de aproximadamente 0.955 g/cc y un MI de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.8 g/10 minutos muestra un ESCR de más de aproximadamente 1500 horas, como alternativa más de aproximadamente 2000 horas, como alternativa más de

aproximadamente 2500 horas como se determina de conformidad con ASTM D1693 condición B, 100% Igepal, F50.

En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí con una densidad de aproximadamente 0.955 g/cc a
5 aproximadamente 0.960 g/cc y un MI de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.8 g/10 minutos muestra un ESCR de más de aproximadamente 300 horas, como alternativa más de aproximadamente 1000 horas, como alternativa más de aproximadamente 1500 horas como se determina de conformidad
10 con ASTM D1693 condición B, 100% Igepal, F50.

En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí con una densidad de aproximadamente 0.958 g/cc a aproximadamente 0.962 g/cc y un MI de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.8 g/10 minutos muestra un
15 ESCR de más de aproximadamente 100 horas, como alternativa más de aproximadamente 300 horas, como alternativa más de aproximadamente 700 horas como se determina de conformidad con ASTM D1693 condición B, 100% Igepal, F50.

En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí con una densidad de aproximadamente 0.960 g/cc a
20 aproximadamente 0.965 g/cc y un MI de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10 minutos cuando se forma en un artículo muestra un ESCR igual o mayor de aproximadamente 150 horas cuando se determina de conformidad
25 con ASTM D1693 condición B, 100% Igepal, F50.

En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí con una densidad de aproximadamente 0.950 g/cc a aproximadamente 0.955 g/cc y un MI de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10 minutos cuando se
30 forma en un artículo muestra un ESCR igual o mayor de

aproximadamente 2000 horas cuando se mide de conformidad con ASTM D1693 condición B, 100% Igepal, F50.

En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí con una densidad de aproximadamente 0.955 g/cc a
5 aproximadamente 0.960 g/cc y un MI de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10 minutos cuando se forma en un artículo muestra un ESCR igual o mayor de aproximadamente 500 horas cuando se determina de conformidad con ASTM D1693 condición B, 100% Igepal, F50.

10 En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí con una densidad de aproximadamente 0.950 g/cc a aproximadamente 0.965 g/cc y un índice de fusión de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10 minutos cuando se formó en un artículo muestra un DESC (Y)
15 donde $Y \geq -75,078,088,945x^4 + 287,612,937,602x^3 - 413,152,026,579x^2 + 263,756,655,421x - 63,139,684,577$ y en donde x es la densidad del polímero.

En una modalidad, un polímero del tipo descrito aquí teniendo al menos un componente LMW inferior y al menos
20 un componente HMW y que comprende un copolímero de etileno y un comonómero que comprende 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno o combinaciones de los mismos; y que comprende igual o menos de aproximadamente 0.5% mol de comonómero; y que tiene el componente de menor peso molecular
25 presente en una cantidad mayor de aproximadamente 60% en peso y menos de aproximadamente 100% en peso; y teniendo un Mw del componente LMW variando entre cerca de 50 kg/mol y cerca de 120 kg/mol y el Mw del componente HMW varía de aproximadamente 800 kg/mol de aproximadamente 2000 kg/mol y
30 con un índice de polidispersidad del componente de HMW de

cerca de 2 a aproximadamente 4; y con una relación de SCB@ MW de 1×10^6 a SCB@Mp mayor de 3 y con un contenido de SCB de cada fracción 10% en peso del polímero aumentando con el aumento del peso molecular en un rango de MW de más de 100 kg/mol cuando se forma en un artículo muestra un ESCR de más de aproximadamente 2000 horas. Alternativamente, el ESCR es mayor que aproximadamente 500 horas cuando el comonómero está presente en una cantidad de menos de aproximadamente 0.3% mol; alternativamente el ESCR es mayor que aproximadamente 150 horas cuando el comonómero es menor cerca de 0.2% mol.

EJEMPLOS

La materia en cuestión se ha descrito generalmente, los siguientes ejemplos son dados como modalidades particulares de la descripción y para demostrar la práctica y sus ventajas. Se entiende que los ejemplos se dan a modo ilustrativo y no pretenden limitar la especificación de las reivindicaciones a seguir en cualquier forma. Se utilizaron los siguientes procedimientos de prueba para evaluar los diferentes polímeros y composiciones.

El índice de fusión de alta carga (g/10 minutos, HLMI) se determinó de acuerdo con ASTM D 1238 condición E a 190°C con un peso de 21,600 gramos.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a acerca de 15°C por hora y condicionado durante unas 40 horas a temperatura ambiente conforme a ASTM D 1505 y ASTM D 1928, procedimiento C.

El peso molecular y las distribuciones del peso

molecular se obtuvieron mediante un sistema de PL-GPC 220 (polymer Labs, una compañía de Agilent) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) funcionando a 145°C. El caudal de la fase móvil 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 0.5 gr/L 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) fue fijado en 1 ml/min y la concentración de soluciones de polímeros generalmente se mantuvo en el rango de 1.0-1.5 mg/ml, dependiendo del peso molecular. La preparación de la muestra se realizó a 150°C por nominalmente 4 horas con agitación suave y ocasional antes que las soluciones sean trasladadas a viales de muestra para la inyección. Se utilizó el método de calibración integral para deducir los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular utilizando una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX BHB5003, como el amplio estándar. La mesa integral del estándar amplio previamente se determinó en un experimento independiente con SEC-MALS.

La ramificación de cadena corta (SCB) y distribución SCB a través de la distribución de peso molecular (SCDB) se determinaron mediante el sistema de GPC IR5-detectado (IR5-GPC), en donde el sistema GPC utilizado fue un sistema PL220 GPC/SEC (polymer Labs, una compañía de Agilent) equipado con tres columnas Styragel HMW-6E (waters, MA) para la separación del polímero. A las columnas GPC se conectaron un detector MCT IR5 enfriadas-termoeléctrica (IR5) (Polymer Char, España) vía una línea de transferencia caliente. Se obtienen datos cromatográficos de dos puertos de salida del detector IR5. En primer lugar, la señal analógica va desde el puerto de salida analógica a un digitalizador

antes de conectar al ordenador "A" para las determinaciones de peso molecular mediante el software de Cirrus (polymer Labs, una compañía de Agilent) y el método de calibración integral usando una resina HDPE Marlex™ BHB5003 de MWD amplio (Chevron Phillips Chemical Company) como el estándar de MW amplio. Las señales digitales, por otro lado, a través de un cable USB directamente a la computadora "B" donde son recogidos por un software de colección de datos LabView proporcionado por Polymer Char. Las condiciones cromatográficas se establecen como sigue: temperatura del horno de columna: 145°C; caudal: 1 ml/min.; volumen de inyección: 0.4 ml; la concentración de polímero: nominalmente a 2.0 mg/ml, dependiendo del peso molecular de la muestra. Las temperaturas para la línea de transferencia caliente y la célula de muestra de detector IR5 se fijan a 150°C mientras se ajusta la temperatura de las partes electrónicas del detector IR5 a 60°C.

El contenido de ramificación de cadena corta se dedujo vía un método interno utilizando la relación de intensidad de CH_3 (I_{CH_3}) a CH_2 (I_{CH_2}) junto con una curva de calibración. La curva de calibración es un gráfico de contenido de SCB (X_{SCB}) en función de la relación de intensidad de $I_{\text{CH}_3}/I_{\text{CH}_2}$. Para obtener una curva de calibración, se utiliza un grupo de resina de polietileno (no menos de 5) del nivel de SCB variando desde cero a aproximadamente 32 SCB/1,000 carbonos totales (SCB Standards). Todas estas normas SCB tienen niveles conocidos de SCB y perfiles planos de distribución de SCB predeterminados por separado por NMR y el fraccionamiento de gradiente de solvente acoplado con métodos de NMR (SGF-NMR). Usando las curvas de calibración de

SCB así establecido, perfiles de distribución de ramificación de cadena corta a través de la distribución de peso molecular (SCDB) puede obtenerse para la resina fraccionada por el sistema IR5-GPC en exactamente las mismas condiciones cromatográficas en cuanto a estas normas SCB. Una relación entre el cociente de la intensidad y el volumen de elución se puede convertir en una distribución de SCB como una función de MWD usando una curva de calibración de SCB predeterminada (es decir, la relación de intensidad de I_{CH3}/I_{CH2} vs contenido SCB) y la curva de calibración de MW (es decir, peso molecular vs tiempo de elución) para convertir la relación de intensidad I_{CH3}/I_{CH2} en contenido de SCB y el peso molecular, respectivamente.

Las mediciones de reología fueron realizadas de la siguiente manera:

Las muestras para la medición de viscosidad de fusión fueron moldeadas por compresión a 182°C para un total de tres minutos. Las muestras fueron permitidas fundirse a una presión relativamente baja durante un minuto y luego sometidas a una presión alta de moldeo durante dos minutos adicionales. Las muestras moldeadas se templaron entonces en una prensa fría (temperatura ambiente). Discos de 2 x 25.4 mm de diámetro fueron estampados de las losas de moldeo para la caracterización reológica. Las muestras de pelusa fueron estabilizadas con 0.1% en peso de BHT dispersado en acetona y secadas al vacío antes del moldeo.

Las mediciones de corte oscilatorias de pequeña tensión fueron realizadas en un reómetro ARES (Rheometrics Inc., ahora TA Instruments) o reómetros Anton Paar (Anton Paar GmbH) utilizando la geometría de placa paralela. La

cámara de ensayo del reómetro se cubrió en nitrógeno con el fin de minimizar la degradación del polímero. Durante la carga de la muestra y después del equilibrio térmico del horno, los especímenes fueron exprimidos entre las placas a un grosor de 1.6 mm y después fue recortado el exceso. La viscosidad dinámica de corte se midió en un rango de frecuencia angular de 0.03-100 rad/s.

Estos datos se ajustaron a la ecuación de Carreau-Yasuda (C-Y) para determinar la viscosidad cero-corte (η_0) y otros parámetros reológicos como tiempos de relajación (τ_η), y una medida de la amplitud de la relajación de la distribución del tiempo de relajación (CY-a). Véase R. Byron Bird, Robert C. Armstrong, and Ole Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, (John Wiley & Sons, New York, 1987).

La intersección entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida, ambos varían en función de la tasa de corte, se llama al módulo de cruce, y se mide en pascuales. Se utilizó para calcular la hinchazón del troquel predicha. Se observó una correlación entre el módulo de cruce y la hinchazón del troquel predicho durante el soplado de una botella de leche estándar 110 g de 1 galón. La correlación es la siguiente:

Colocación plana predicha (LF) = $5.452 + 0.234CM/10^5$, donde CM = módulo de cruce.

Hinchazón del troquel predicha = $LF / (3.14 * 2.75 / 2) - 1$, donde LF es la colocación plana predicha.

La hinchazón del troquel medida es la longitud, o colocación plana (LF), de la evaporación de fondo de la botella moldeada dividido por una mitad de la circunferencia

del troquel menos 1. Es decir: hinchazón del troquel medida = $LF/(3.14*d/2)-1$, donde d es el diámetro del troquel.

EJEMPLO 1

5

Polímeros del tipo descrito en el presente documento se prepararon mediante un sistema de catalizador compuesto por al menos dos complejos de metalloceno, por ejemplo MTE1/MTE2, un soporte sólido activador (por ejemplo, 10 alúmina recubierta de sílice fluorada) y un trialkilaluminio (por ejemplo, triisobutilaluminio). Las estructuras de MTE-1 y MTE-2 se muestran en la figura 1. Se utilizó el sistema catalizador para polimerizar etileno y 1-hexeno en presencia de hidrógeno en un diluyente hidrocarburo (por ejemplo, 15 isobutano). Tres muestras de polímeros del tipo descrito en el presente documento fueron preparadas y señaladas las muestras 1-3. El MI, HLMI, densidad y ESCR de estas muestras se presentaron en el cuadro 1. También se muestran los valores de una resina de polietileno comparativa MARLEX HHM 20 5502BN que es un polietileno de alta densidad comercialmente disponible de Chevron Phillips Chemical Company LLC.

25

Muestra	MI (dg/min)	HLMI (dg/min)	Densidad (g/cc)	ESCR (horas) (Condición B, 100% lge pal, F ₅₀)
1	0.22	41.3	0.9551	>2000
2	0.56	60.9	0.9592	580
3	0.47	54.4	0.957	>2000
Comparativa	0.35	NA	0.955	35

30

La distribución del peso molecular y viscosidad dinámica de fusión en función de la frecuencia para las muestras 1-3 y la muestra comparativa se muestran en las

figuras 2 y 3 respectivamente. La figura 4 es un gráfico de DESC en función de la densidad del polímero para las muestras 1-3.

5

EJEMPLO 2

Se realizaron mediciones de SCB y SCDB para las muestras 1 y 3 del ejemplo 1 y el polímero comparativo. El perfil de SCDB se presenta en las figuras 5, 6 y 7 para el
10 polímero comparativo, muestra 1 y muestra 3, respectivamente. Los resultados demuestran la ramificación de cadena corta en las muestras 1 y 3 principalmente se localiza en el extremo del peso molecular más alto.

La procesabilidad de los polímeros también fue
15 investigada al preparar un gráfico cuadrante de las muestras del ejemplo 1. El gráfico cuadrante que se muestra en la figura 8 muestra la capacidad de procesamiento de las resinas de moldeo por soplado con respecto a la salida del proceso.

Aunque modalidades de la invención se han mostrado
20 y descrito, modificaciones de las mismas pueden hacerse sin apartarse del espíritu y las enseñanzas de la invención. Las modalidades y los ejemplos descritos son ejemplares solamente y no están destinados a ser limitantes. Muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita en este documento son
25 posibles y están dentro del alcance de la invención. Cuando están expresamente establecidos los rangos numéricos o limitaciones, tales limitaciones o rangos expresados deben entenderse que incluyen rangos iterativos o limitaciones de magnitud similar caen dentro de los rangos o limitaciones
30 establecidos expresamente (por ejemplo, desde alrededor de 1

a aproximadamente 10 incluye, 2, 3, 4, etc.; mayor de 0.10 incluye 0.11, 0.12, 0.13, etc.). El uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación pretende significar que el elemento objeto es
5 necesario, o alternativamente, no es necesario. Ambas alternativas están diseñadas para estar dentro del ámbito de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye, tener, etc. debe entenderse para proporcionar soporte para los términos específicos como
10 consiste de, fundamentalmente constituidos de, comprendida substancialmente de, etc.

En consecuencia, el alcance de la protección no está limitado por la descripción anterior pero sólo está limitado por las reivindicaciones que siguen, ese alcance
15 incluyendo todos los equivalentes de la materia objeto de las reivindicaciones. Cada reivindicación es incorporada en la especificación como una modalidad de la presente invención. Por lo tanto, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a la descripción detallada de la
20 presente invención. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patentes y publicaciones citadas en este documento por la presente se incorporan por referencia, en la medida en que proporcionan ejemplos, procedimientos u otros detalles adicionales a los establecidos en esta.

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones:

5

1.- Un polímero con una densidad de aproximadamente 0.960 g/cc a aproximadamente 0.965 g/cc y un índice de fusión de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10 minutos en donde un artículo formado a partir del polímero tiene una resistencia a la grieta de tensión ambiental igual o mayor que aproximadamente 150 horas cuando se mide de acuerdo con ASTM D 1693 condición B, 100% de Igepal.

2.- El polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque un η_{100} (η_{100}) de menos de aproximadamente 1350 y una pendiente de la curva de un gráfico del log del módulo complejo en función del log de la tasa de corte a una tasa de corte 100 (N_{100}) mayor de aproximadamente 0.35.

3.- El polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque tiene una hinchazón del troquel predicha de alrededor del 25% a aproximadamente 35%.

4.- El polímero de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque tiene un peso molecular promedio-z (M_z) de más de aproximadamente 800 kg/mol y una relación de peso molecular promedio-z al peso molecular promedio en peso (M_z/M_w) mayor de aproximadamente 5.

5.- El polímero de conformidad con la

reivindicación 1, caracterizado porque el polímero comprende un copolímero de etileno y un comonómero que comprende 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno o combinaciones de los mismos.

5 6.- Un polímero con una densidad de aproximadamente 0.955 g/cc a aproximadamente 0.960 g/cc y un índice de fusión de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10 minutos en donde un artículo formado a partir del polímero tiene una resistencia a la grieta de tensión
10 ambiental igual o mayor que aproximadamente 500 horas cuando se mide de acuerdo con ASTM D 1693 condición B, 100% de Igepal.

7.- El polímero de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque tiene una η_{100} de menos
15 de aproximadamente 1350 y una N_{100} superior a aproximadamente 0.35.

8.- El polímero de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque tiene una hinchazón de troquel predicha de alrededor de 25% a aproximadamente 35%.

20 9.- El polímero de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque tiene una M_z de más de 800 kg/mol y una M_z/M_w de más de aproximadamente 5.

10.- Un polímero con una densidad de aproximadamente 0.950 g/cc a aproximadamente 0.955 g/cc y un
25 índice de fusión de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10 minutos en donde un artículo formado a partir del polímero tiene una resistencia a la grieta de tensión ambiental igual o mayor de aproximadamente 2000 horas cuando se mide de acuerdo con ASTM D 1693 condición B, 100%
30 de Igepal.

11.- El polímero de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque tiene una η_{100} de menos de aproximadamente 1350 y una N_{100} superior a aproximadamente 0.35.

5 12.- El polímero de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque tiene una hinchazón de troquel predicha de alrededor de 25% a aproximadamente 35%.

10 13.- El polímero de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque tiene una Mz de más de 800 kg/mol y una Mz/Mw de más de aproximadamente 5.

14.- Un polímero con una densidad de aproximadamente 0.950 g/cc a aproximadamente 0.965 g/cc y un índice de fusión de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a
15 aproximadamente 0.6 g/10 minutos, en donde un artículo formado a partir del polímero tiene una resistencia a la grieta de tensión ambiental (Y) donde $Y \geq -75,078,088,945x^4 + 287,612,937,602x^3 - 413,152,026,579x^2 + 263,756,655,421x - 63,139,684,577$ y en donde x es la densidad del polímero.

20 15.- El polímero de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque tiene una η_{100} de menos de aproximadamente 1350 y una N_{100} superior a aproximadamente 0.35.

25 16.- El polímero de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque tiene una hinchazón de troquel predicha de alrededor de 25% a aproximadamente 35%.

30 17.- El polímero de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque tiene una Mz de más de 800 kg/mol y una Mz/Mw de más de aproximadamente 5.

18.- Un polímero que tiene al menos un componente de bajo peso molecular y al menos un componente de peso molecular más alto y que comprende un copolímero de etileno y un comonómero que comprende 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno o combinaciones de los mismos; en donde el polímero comprende igual o menos de aproximadamente 0.5% de mol de comonómero; un componente de peso molecular inferior presente en una cantidad mayor de aproximadamente 60% en peso y menos de aproximadamente 100% en peso; un peso molecular promedio en peso (M_w) del componente de peso molecular inferior de alrededor de 50 kg/mol a cerca de 120 kg/mol y un M_w del componente mayor peso molecular que van desde aproximadamente 800 kg/mol a aproximadamente 2000 kg/mol; un índice de polidispersidad del componente mayor peso molecular de aproximadamente 2 a aproximadamente 4; una relación de ramificación de cadena corta con un peso molecular (MW) de 1×10^6 a SCB en un MW pico del polímero de más de aproximadamente 3; y en donde el contenido de ramificación de cadena corta promedio de cada fracción 10% en peso de polímero aumenta con el aumento del peso molecular (MW) en un rango de MW de más de aproximadamente 100 kg/mol.

19.- El polímero de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque un artículo formado del polímero tiene un ESCR de más de aproximadamente 2000 horas.

20.- El polímero de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque tiene menos de aproximadamente 0.3% mol de comonómero, en donde un artículo formado del polímero tienen un ESCR mayor de aproximadamente 500 horas.

21.- El polímero de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque tiene menos de aproximadamente 0.2% mol de comonomero, en donde un artículo formado del polímero tienen un ESCR mayor de aproximadamente 5 150 horas.

22.- El polímero de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque tiene una η_{100} de menos de aproximadamente 1350 y una N_{100} superior a aproximadamente 0.35.

10 23.- El polímero de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque tiene una hinchazón de troquel predicha de alrededor de 25% a aproximadamente 35%.

15 24.- El polímero de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado porque tiene una M_z de más de 800 kg/mol y una M_z/M_w de más de aproximadamente 5.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Un polímero con una densidad de aproximadamente 0.960 g/cc a aproximadamente 0.965 g/cc y un índice de fusión de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10 minutos en donde un artículo formado a partir del polímero tiene una resistencia a la grieta de tensión ambiental igual o mayor que aproximadamente 150 horas cuando se mide de acuerdo con ASTM D 1693 condición B, 100% de Igepal. Un polímero con una densidad de aproximadamente 0.955 g/cc a aproximadamente 0.960 g/cc y un índice de fusión de aproximadamente 0.2 g/10 minutos a aproximadamente 0.6 g/10 minutos en donde un artículo formado a partir del polímero tiene una resistencia a la grieta de tensión ambiental igual o mayor de aproximadamente 500 horas cuando se mide de acuerdo con ASTM D 1693 condición B, 100% de Igepal.

Fig. 1

5

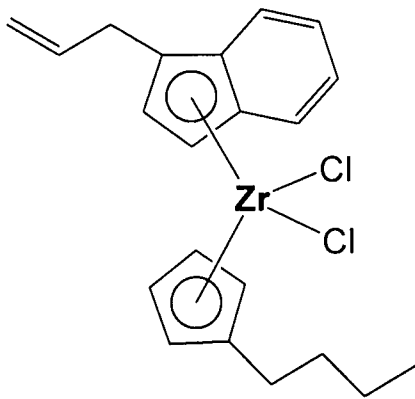
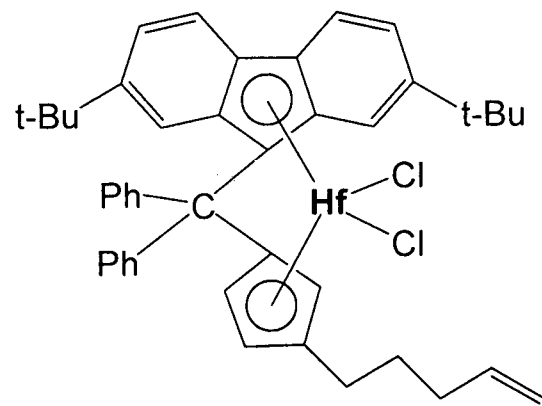
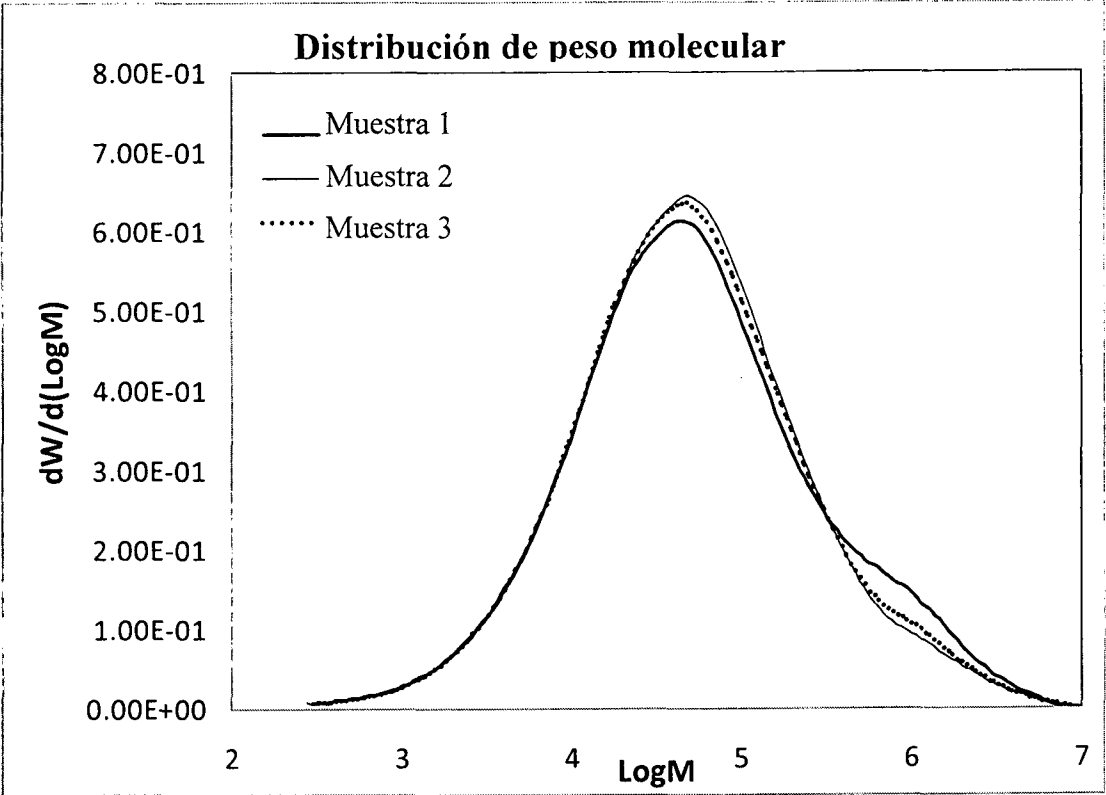
**MTE-1****MTE-2**

Fig. 2



69

Fig. 3

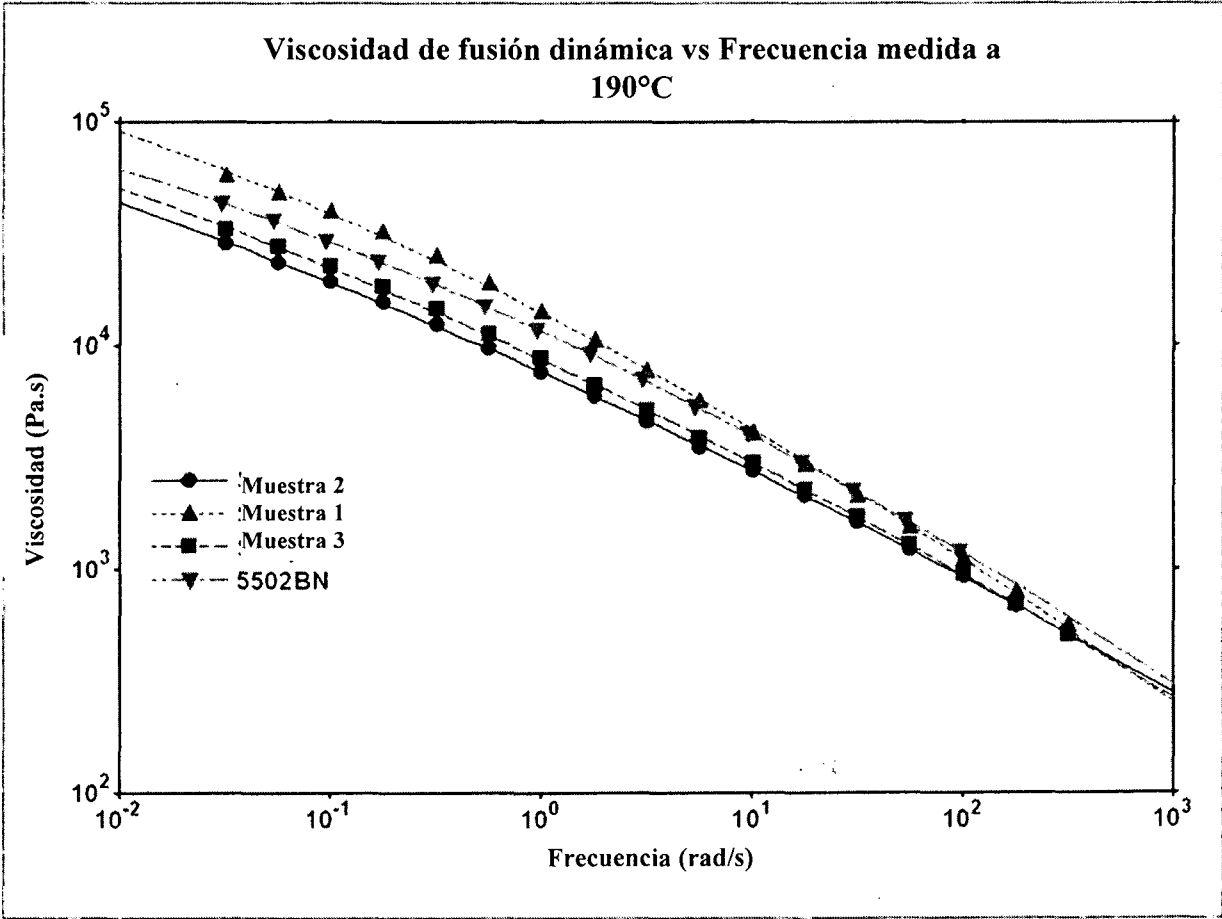


Fig. 4

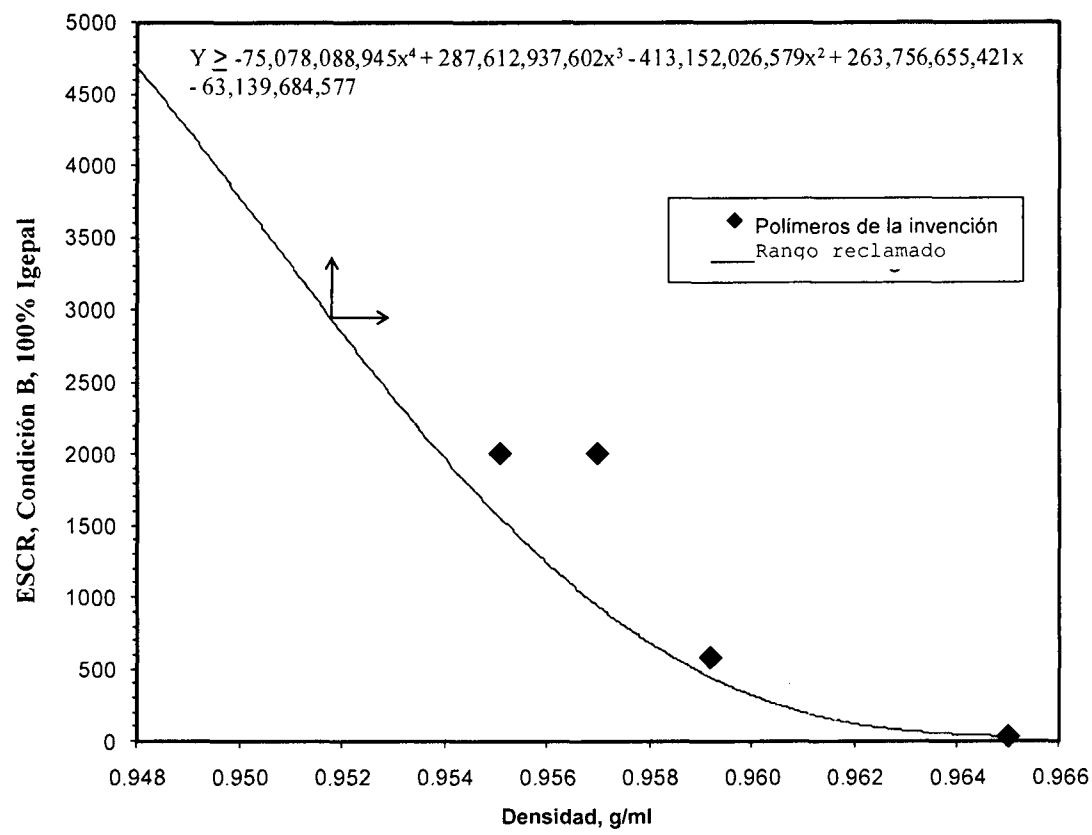


Fig. 5

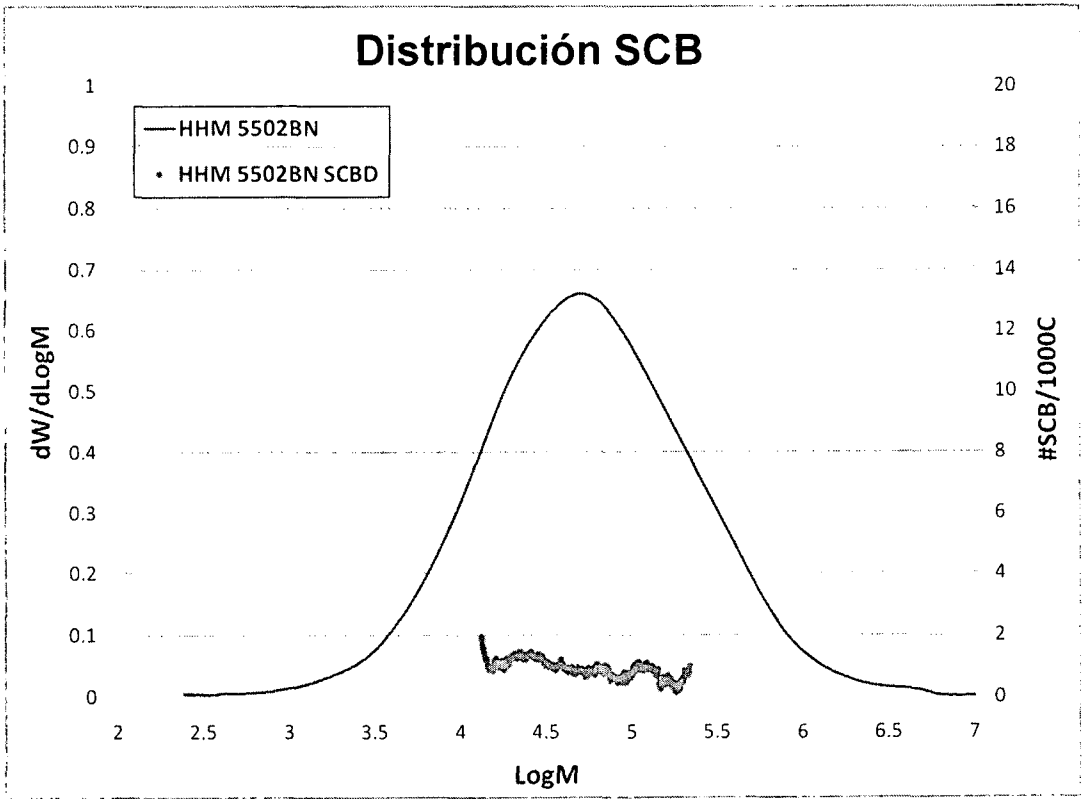


Fig. 6

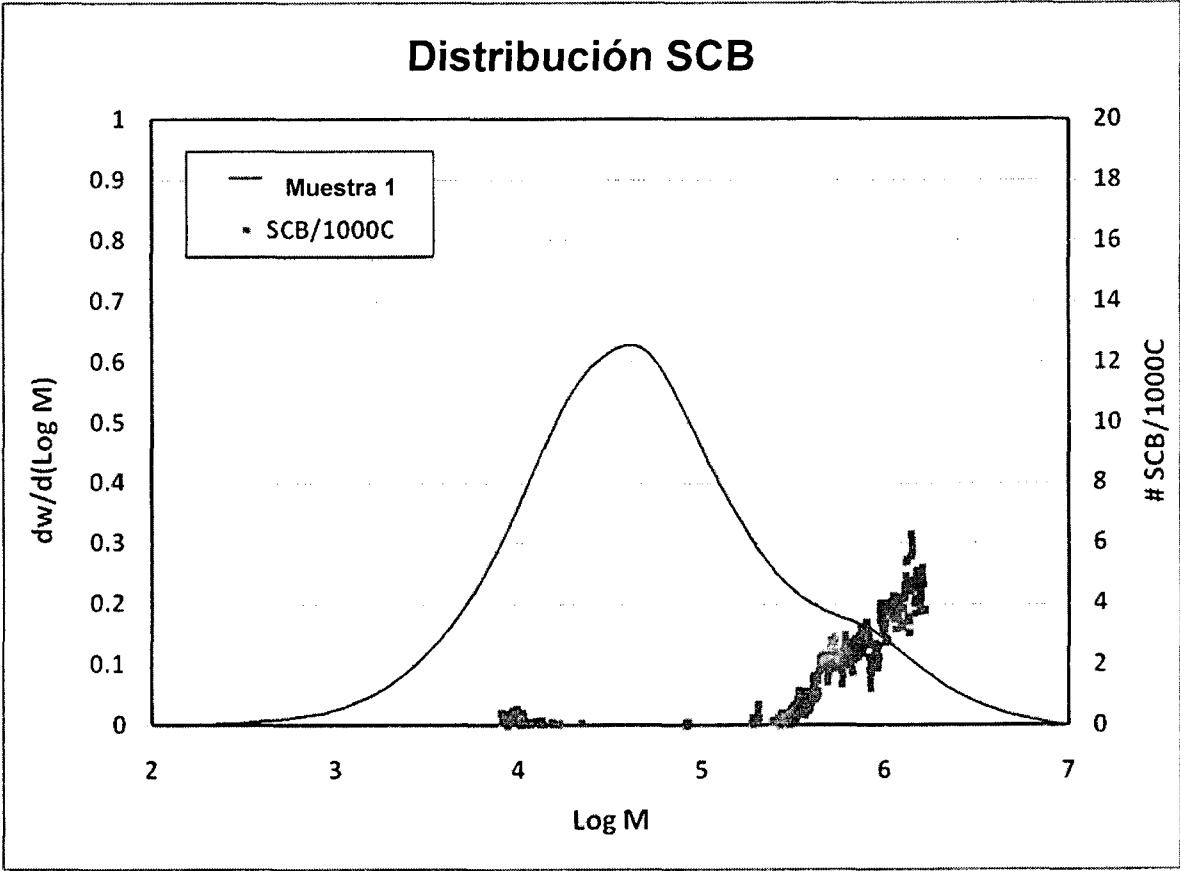


Fig. 7

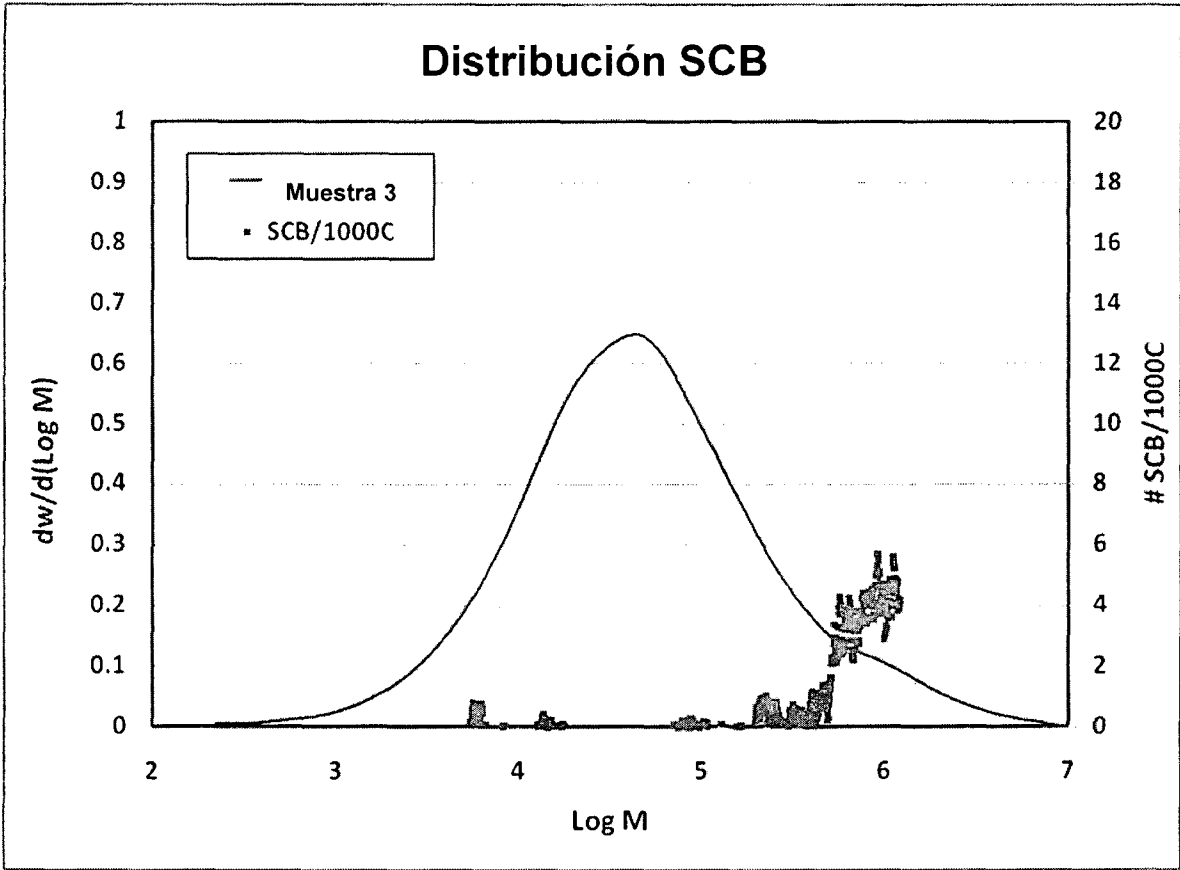
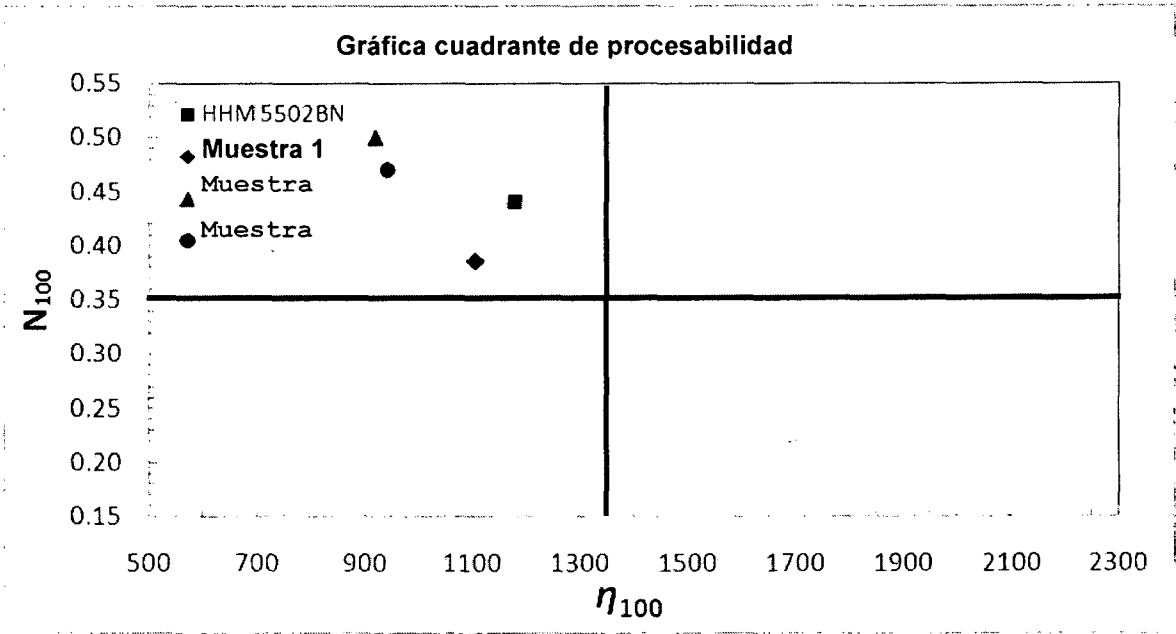


Fig. 8



COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

Michael E. Lee

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

Chevron Phillips Chemical CO LP

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

Delaware

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, Texas 77380, Estados Unidos de América por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los

TRADUCCION OFICIAL No. 061512

JUAN PABLO RICO ANITA AGUIRRA

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL

RES. 218 DE MAYO 2003

DEL MIN. INTERIOR Y DE JUSTICIA

Granted and signed at

on this 16

day of October

of 2006

Firma / signature

Michael E. Lee
Assistant General Counsel -- IP

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned Michael E. Lee

legal representative(s) of Chevron Phillips Chemical CO LP

an organization existing under the laws of Delaware

and in present execution of its business activity, domiciled at

10001 Six Pines Dr, The Woodlands, TX

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related objet and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

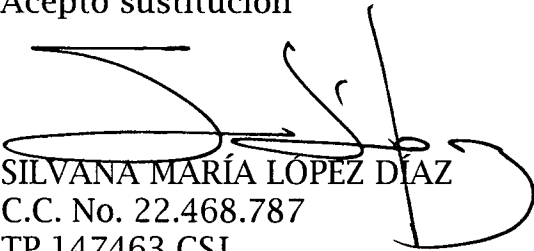
Yo, **DILIA RODRÍGUEZ D' ALEMAN**, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en Bogotá, Colombia, atentamente informo a usted que sustituyo el poder con que obro a la doctora **SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ**, domiciliada en Bogotá, identificada con la Cédula de Ciudadanía No. 22.468.787 y portadora de la tarjeta profesional No. 147.463 del CSJ, con las mismas facultades con que me fueron conferidas para este caso.

Señor Superintendente,



DILIA RODRIGUEZ D' ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá
TP 20824 CSJ

Acepto sustitución



SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ
C.C. No. 22.468.787
TP 147463 CSJ

PRESENTACION PERSONAL

El anterior escrito fue presentado ante el
NOTARIO ONCE(E) DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

personalmente por

DIALETAZA

quien exhibió la c.c.

y Tarjeta Profesional No.

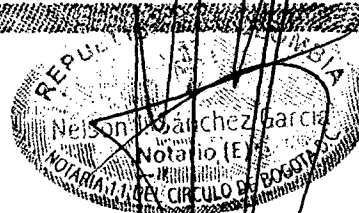
20824 C.S.J.

20 SEP 2013

Firma

Fecha

Nelson J. Sánchez García
NOTARIO(E)



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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(10) International Publication Number

WO 2012/170762 A1

(43) International Publication Date
13 December 2012 (13.12.2012)

- (51) International Patent Classification:
C08F 10/00 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2012/041466
- (22) International Filing Date:
8 June 2012 (08.06.2012)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
13/156,102 8 June 2011 (08.06.2011) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP [US/US]; 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, Texas 77380 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): YANG, Qing [CN/US]; 2917 Montrose Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). MCDANIEL, Max P. [US/US]; 1601 Melmart Drive, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). BEAULIEU, William B. [US/US]; 8731 E 104th Street, Tulsa, Oklahoma 74133 (US). YU, Youlu [CA/US]; 1532 Whitney Lane, Bartlesville, Oklahoma 74006 (US). CRAIN, Tony R. [US/US]; 474 Rd 30, Niotaze, Kansas 67355 (US).
- (74) Agent: HUSEMAN, Cheryl L.; Chevron Phillips Chemical Company LP, 10001 Six Pines Drive, The Woodlands, Texas 77380 (US).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report (Art. 21(3))

WO 2012/170762 A1

(54) Title: POLYMER COMPOSITIONS FOR BLOW MOLDING APPLICATIONS

(57) Abstract: A polymer having a density of from about 0.960 g/cc to about 0.965 g/cc and a melt index of from about 0.2 g/10 min. to about 0.6 g/10 min. wherein an article formed from the polymer has an environmental stress crack resistance of equal to or greater than about 150 hours when measured in accordance with ASTM D 1693 condition B, 100 % Igepal. A polymer having a density of from about 0.955 g/cc to about 0.960 g/cc and a melt index of from about 0.2 g/10 min. to about 0.6 g/10 min. wherein an article formed from the polymer has an environmental stress crack resistance of equal to or greater than about 500 hours when measured in accordance with ASTM D 1693 condition B, 100 % Igepal

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 126232

Bogotá D.C., Diciembre 09 de 2013 - 08:37:28

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	126223	09/12/2013		4.620.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00
				=====

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-287746- -00000-0000

Fecha: 2013-12-09 14:47:59 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 80

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Diciembre 9 de 2013 - 08:37:29

79

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 126227

Bogotá D.C., Diciembre 09 de 2013 - 08:37:28

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

***** Soporte del Pago *****

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	126223	09/12/2013		4.620.000.00

***** Conceptos Pagados *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
14 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	420.000.00
			\$420.000.00

SON: **CUATROCIENTOS VEINTE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-287746- -00000-0000

Fecha: 2013-12-09 14:47:59 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 80

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Diciembre 9 de 2013 - 08:37:29

80

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐

Indicación que se solicita una patente.

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Descripción de la invención

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐

Indicación que se solicita una PCT

☐

Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☐

Dibujos de ser estos pertinentes

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐

Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita Diseño industrial

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐

Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐

Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐

Representación gráfica de un esquema de trazado

☐

Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐

Incompleta ☐

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-287746-00000-0000

Fecha: 2013-12-09 14:47:59 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 80

PIG2-F08 (2009-11-18)